N° d'enregistrement
au C. N. R. S.

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE PARIS VI

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

LUCE ABOUAF-MARGUIN

SUJET DE LA THESE:

ETUDE DU MOUVEMENT ET DE LA RELAXATION VIBRATIONNELLE DE L'AMMONIAC ISOLE EN MATRICE A BASSE TEMPERATURE.

Soutenue le 12 Décembre 1973 devant la Commission d'Examen

J. P. MATHIEU — Président

J. DUCUING
S. LEACH
F. LEGAY — Examinateurs

N° d'enregistrement
au C. N. R. S.

THÈSE

présentée a

L'UNIVERSITE PARIS VI

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

LUCE ABOUAF MARGUIN

SUJET DE LA THESE:

ETUDE DU MOUVEMENT ET DE LA RELAXATION VIBRATIONNELLE DE L'AMMONIAC ISOLE EN MATRICE A BASSE TEMPERATURE.

Soutenue le 12 Décembre 1973 devant la Commission d'Examen

J. P. MATHIEU Président

J. DUCUING
S. LEACH
F. LEGAY } Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

...

l'eau file en longs cheveux lisses

sur les gros galets ronds

la crinière d'écume des petits chevaux galope galope

à contre chevelure infatigable légère

gagne un peu perd s'effiloche renaît

galope galope

tant qu'il y aura l'eau verte et son vacarme

pierres glauques au regard noyé

pierres blanches

entrouvant les cheveux de la montagne du ciel bleu

jeu de la joie

Louis Dessables

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548016_0019

Nos expériences ont débuté au Laboratoire des Recherches Physiques, où Monsieur le Professeur R.Lennuier a bien voulu nous accueillir. Je lui suis très reconnaissante de l'intérêt qu'il a manifesté envers notre travail et des facilités qu'il nous a procurées.

Je remercie S.Leach, Directeur du Laboratoire de Photophysique Moléculaire, qui a permis le développement et l'aboutissement de nos expériences. Il s'est toujours intéressé à ce travail et a accepté de le juger.

Je voudrais aussi exprimer ici ma profonde gratitude envers D.E.Milligan et M.E.Jacox (National Bureau of Standards), dont l'enthousiasme et la patience ont été fondamentaux dans mon apprentissage des techniques des basses températures.

Malgré les quelques frottements inévitables, propres à toute collectivité, j'ai toujours trouvé, au sein de notre équipe, une atmosphère stimulante et amicale, et je sais tout particulièrement gré à Henri Dubost, avec qui j'ai travaillé, de m'avoir constamment donné l'exemple du courage et de la ténacité, ce qui nous a permis de surmonter les moments difficiles.

Je suis reconnaissante à F.Legay qui m'a fait entreprendre ce travail, a suivi avec attention son développement, et m'a prodigué des conseils judicieux.

Je remercie Monsieur le Professeur J.P.Mathieu d'avoir bien voulu présider le jury de cette thèse, et Monsieur le Professeur J.Ducuing d'avoir accepté de la juger.

Le dévouement de Annie Point, qui a fait diligence dans la frappe de ce mémoire, et de Jacques Lefèvre, que j'ai mis aux travaux forcés pour la réalisation des figures, m'a été très précieux; je les en remercie chaleureusement.

S O M M A I R E

CHAPITRE I - Introduction 5

A - Quelques données de la littérature

I - L'ammoniac I a - La molécule 7

I b - Le solide 17

II - Les matrices, solides purs II a - Les gaz rares, Ne, Ar, Kr, Xe 23

II b - Les matrices moléculaires, N_2, CH_4 .. 29

B - Appareillage. Méthode expérimentale 34

I - Cryostat optique I a Corps de cryostat 35

I b Queue de cryostat 36

I c Porte échantillon 36

II - Mesure des températures 38

III - Préparation des échantillons III a Mélanges gazeux 40

III b Dépôts 42

IV - Mesure des épaisseurs 43

V - Spectromètre 45

CHAPITRE II - Etude spectroscopique

A - Autres travaux sur NH_3 en matrice 49

B - Résultats expérimentaux 50

I - Matrice de gaz rare I a L'argon 51

I b Le krypton et le xénon 65

I c Le néon 70

II - Matrice moléculaire II a L'azote 74

II b Le méthane 78

C - Mouvement effectué par NH_3 dans la matrice 82

I - Théories I a Modèle de Devonshire 83

I b Modèle de Flygare 87

I c Modèle de Friedmann et Kimel 96

II - Application aux résultats expérimentaux II a Rotation dans les gaz rares . 101

II b Libration dans N_2 et CH_4 ... 106

II c Déplacements vibrationnels .. 106

D - Autres phénomènes observés

I - Inversion 109

II - Conversion de spin nucléaire 111

III - Dimères 116

IV - Doubles dopages 119

CHAPITRE III - Relaxation vibrationnelle de NH_3 en matrice, étudiée par une méthode de double resonance IR. Relaxation thermique de l'échantillon

A - Introduction

I - Irradiation d'un gaz par un laser IR 127

II - Durée de vie vibrationnelle dans les solides 129

III - Relaxation vibrationnelle de NH_3 gazeux 131

B - Appareillage

I - Laser sonde (ν_s) 134

II - Laser pompe (ν_p) 135

III - Montage de double résonance 135

C - Résultats experimentaux. Interprétation

I - Phénomènes observés en matrice d'azote ($\nu_s = \nu_p$; $\nu_s \neq \nu_p$) 139

II - Autres matrices II a L'argon 145

II b Le méthane 151

III - Interprétation III a Effet thermique, τ_2 151

III b Relaxation vibrationnelle, τ_1 157

CONCLUSION 173

La spectroscopie à basse température s'est beaucoup développée depuis une vingtaine d'années, tant pour l'étude des solides purs que pour l'étude d'espèces isolées dans des solides.

En effet, l'analyse des spectres vibrationnels des solides moléculaires, complétant les données de la diffraction des rayons X est un moyen fructueux de connaissance de la structure cristalline et des molécules elles mêmes [1]. Le calcul des constantes de force intra ou intermoléculaires renseigne sur la nature des mouvements dans les solides.

L'étude spectroscopique d'espèces isolées dans des solides inertes, atomiques ou moléculaires, donne aussi des renseignements précieux sur les mouvements des espèces piegées et les interactions avec le solvant. Cette technique, utilisée pour la première fois en 1941 [2a], pour étudier les produits formés par photoexcitation d'un mélange solide, a été développée par Pimentel et coll. [2bcd], dans le but particulier d'étudier des espèces réactives. La matrice doit être transparente spectroscopiquement dans la région étudiée, inerte chimiquement vis à vis des espèces piégées, et doit, de plus, réaliser un isolement efficace de ces espèces, c'est à dire posséder une rigidité suffisante.

Cette stabilisation de radicaux libres qui peuvent être capturés et stockés pour des temps longs dans des gaz solidifiés à basse température, est exposée dans un ouvrage [3] où sont soulevés les problèmes du rôle des radicaux libres dans les réactions chimiques, de la physique des interactions entre espèces piégées et réseau, ainsi que des considérations pratiques relatives au stockage d'énergie dans des buts de propulsion, à la construction de polymères et à divers processus catalytiques.

Bien que, dans la majorité des cas, cette technique des matrices soit employée pour l'observation d'espèces instables, elle s'avère très utile pour l'étude spectroscopique des mouvements de molécules piégées. En particulier, elle permet d'éclaircir le problème de la rotation ou de la libration

de petites molécules,hydracides,H_2O, CH_4, CH_3Br, NH_3, CO... isolées dans des matrices inertes, gaz rare ou azote. Des considérations générales sur les propriétés physiques et chimiques des molécules piégées dans des solides en interaction faible sont présentées dans l'ouvrage de B. Meyer [4].

En ce qui concerne l'étude des mouvements de vibration-rotation, le spectre infrarouge d'une molécule se trouve simplifié lorsque la molécule est piégée en matrice inerte à basse température. En effet, les interactions intermoléculaires peuvent être supprimées si l'isolement de la molécule est suffisant,et de plus, seuls sont peuplés les plus bas niveaux de rotation. Néanmoins, les interactions soluté-matrice sont loin d'être négligeables et la molécule piégée ne peut être traitée comme une molécule d'un gaz à très basse pression.

Ces interactions soluté-matrice sont complexes. L'analyse du mouvement effectué par la molécule piégée peut en préciser quelques points. Un des problèmes est le transfert d'énergie, en particulier la possibilité de transfert V-V entre molécules de soluté. Des indications précieuses peuvent alors être obtenues par la mesure de la durée de vie vibrationnelle de la molécule piégée. Pour effectuer cette mesure, il est nécessaire d'exciter vibrationnellement la molécule dans le solide, ce qui peut être réalisé par l'absorption résonnante d'un rayonnement infrarouge.

La première expérience d'excitation par un rayonnement infrarouge d'une molécule piégée en matrice a été effectuée en 1958 par Pimentel et coll. sur l'acide nitreux [5]. L'isomérisation cis-trans de HNO_2,sous irradiation par une longueur d'onde comprise entre 3650 et 3200 cm^{-1}, mettrait en évidence la présence d'un transfert d'énergie intramoléculaire entre modes de vibration, transfert hautement efficace.

Puisque l'on dispose actuellement de sources puissantes de rayonnement infrarouge monochromatique, telles que les lasers moléculaires [6], il paraît tout particulièrement intéressant,et possible,d'exciter vibrationnellement sur un mode déterminé une molécule piégée en matrice. La condition nécessaire,et malheureusement fort restrictive quant au choix de la molécule, est la bonne coïncidence entre la fréquence d'émission de la source infrarouge et l'absorption de la molécule piégée en matrice.

D'autre part l'ammoniac, dont le mode de déformation ν_2 totalement symétrique est situé à 950 cm^{-1} à l'état gazeux, a donné lieu à quelques études spectroscopiques en matrice de gaz rare et d'azote (2c-7-8-9). Ces études ont mis en évidence des phénomènes intéressants, rotation en particulier, et inversion, sur lesquels les interprétations étaient parfois divergentes. Cependant, tous les auteurs constatent une forte absorption située vers 970 cm^{-1} pour une matrice d'azote , et 974 cm^{-1} pour une matrice d'argon. Des largeurs de raies de plusieurs cm^{-1} laissent prévoir des coïncidences possibles avec des raies de la branche R de la transition $00^0 1 - 10^0 0$ du laser à CO_2 . Cette molécule nous a donc paru particulièrement intéressante tant pour le problème posé par l'interprétation des spectres de la molécule piégée que dans le but d'une excitation par laser.

Nous avons donc été amenée, avant de tenter la détermination de la durée de vie vibrationnelle $v_2=1$ de l'ammoniac, à faire une étude spectroscopique complète de la molécule en matrice, afin d'identifier les structures présentées par le spectre d'absorption et d'étudier le mouvement de la molécule dans sa cage.

Le premier chapitre, après un résumé de quelques données importantes sur la molécule d'ammoniac et les matrices en tant que solides purs, décrit l'appareillage que nous avons mis au point pour une étude spectroscopique à basse température. Nous exposons ensuite, dans le chapitre II, les résultats expérimentaux et l'interprétation que nous proposons pour les spectres d'absorption dans la région 900 à 1200 cm^{-1}, rotation dans les gaz rares, libration dans N_2 et CH_4. La présentation de l'appareillage utilisé pour les expériences de double résonance forme le début du troisième chapitre. Enfin, après un exposé des phénomènes observés, nous en proposons une interprétation : relaxation vibrationnelle et refroidissement de l'ensemble de l'échantillon.

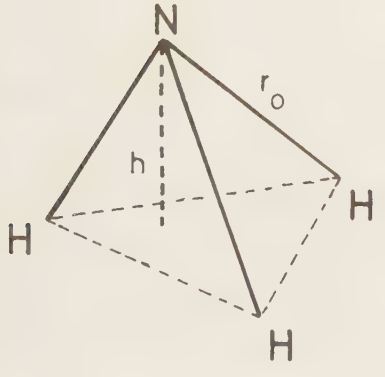
CHAPITRE I - INTRODUCTION

A) QUELQUES DONNEES IMPORTANTES DE LA LITTERATURE

I - L'AMMONIAC

I.a - La molécule.[10]

Elle a une structure pyramidale (fig. I.1) avec un axe de symétrie d'ordre 3. Elle appartient à la catégorie des "toupies symétriques", de groupe ponctuel C_{3v} (du moins en l'absence d'inversion) .



$r_0 = 1{,}0156$ Å [11-12]

$\widehat{H\,N\,H} = 107°\ 17'$ [11-12]

$h = 0{,}38$ Å [11-12]

$r_{\text{Van der Waals}} = 2{,}19$ Å [13]

Fig. I.1 - Structure de la molécule NH_3

Parmi les quatre vibrations fondamentales, deux sont totalement symétriques ν_1 et ν_2 (type A_1) et deux sont doublement dégénérées ν_3 et ν_4 (type E) (fig. I.2). Les fréquences ainsi que les intensités d'absorption sont données dans la table I.1.[14]

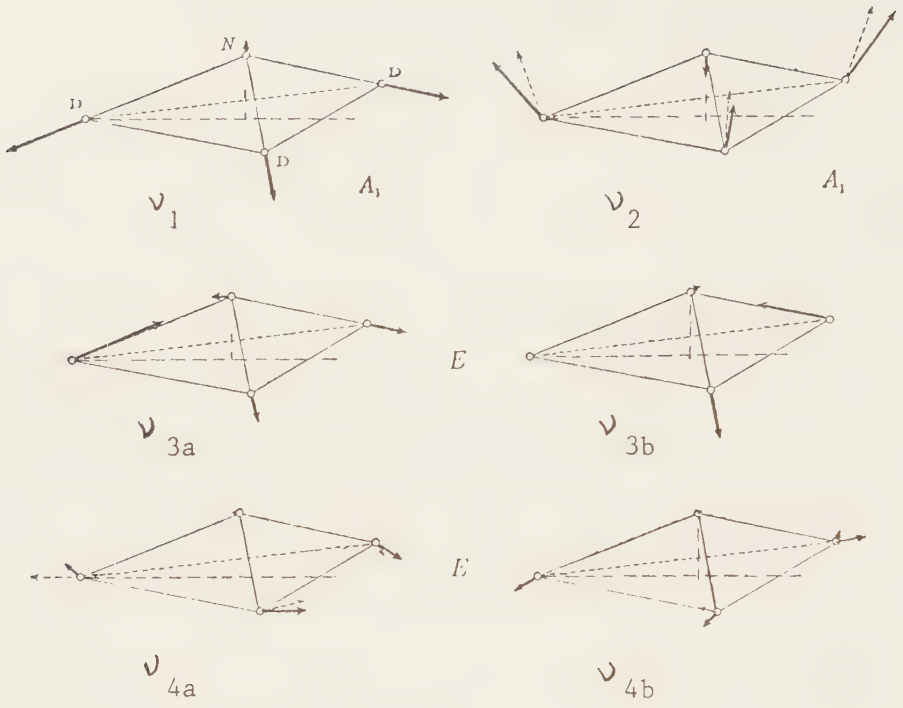


Fig. I.2 - Vibrations normales d'une molécule pyramidale XY_3. Les vibrations sont tracées pour ND_3 en projection oblique. (Pour NH_3, le rapport massique important de N à H n'aurait pas permis de tracer les vecteurs déplacements de N et de H avec la même échelle)[10].

Table I.1 : Fréquences d'absorption infrarouge de NH_3

Mode	Fréquence (cm^{-1})	Intensité (300 K) cm^{-2} atm^{-1}	relativement à ν_4
ν_1	3337	20	0,19
ν_2	950	600	5,5
ν_3	3448	13	0,12
ν_4	1627	110	1

Nous nous intéresserons au mode de vibration ν_2 dont la fréquence se trouve dans la bande d'émission des lasers à CO_2.

Energie de vibration

En négligeant l'anharmonicité, le terme d'énergie vibrationnelle est le suivant :

$$G_o(v_1,..v_i...) = \sum_i \omega_i (v_i + \frac{d_i}{2})$$

- v_i = nombre quantique de vibration ;
- d_i = degré de dégénérescence de la vibration ν_i ;
- $\omega_i = \frac{\nu_i}{c}$, nombre d'onde en cm^{-1}.

Les fonctions d'onde de vibration peuvent avoir trois types de symétrie A_1, A_2 ou E lorsque la molécule appartient, comme NH_3, au groupe ponctuel C_{3v}.

Inversion

La molécule n'étant pas plane,ce modèle est compliqué par la présence d'un dédoublement des niveaux de vibration dû à l'existence d'un mouvement d'inversion. Dans ce mouvement, l'atome d'azote traverse le plan des atomes d'hydrogène. C'est la vibration ν_2,pour laquelle la variation de hauteur de la pyramide est importante, qui est la plus affectée par ce dédoublement. La molécule NH_3, de par cette inversion, peut se trouver dans deux configurations isomères (forme droite et forme gauche) séparées par une barrière de potentiel. Les fonctions propres résultantes contiennent des contributions égales des fonctions d'onde correspondant aux deux structures. La symétrie du système impose qu'une de ces fonctions soit symétrique et l'autre antisymétrique dans l'inversion. Les niveaux d'énergie sont alors dédoublés et il a été montré que la composante de basse énergie du doublet correspond à la fonction d'onde vibrationnelle symétrique et la composante supérieure à l'antisymétrique.

Pour la vibration ν_2, dans une bonne approximation, les niveaux d'énergie sont ceux d'un oscillateur à une dimension, placé dans un potentiel représenté sur la figure I.3.

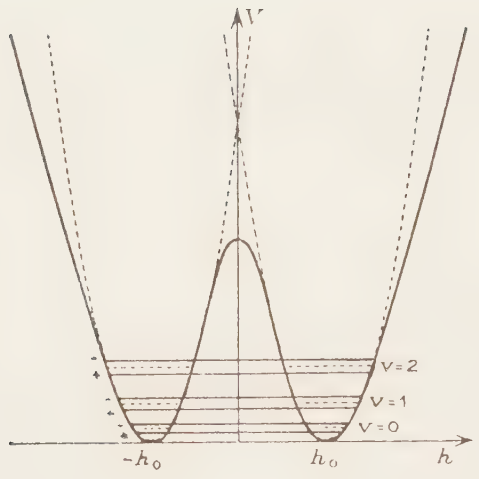


Figure I.3 - Energie potentielle V d'une molécule pyramidale XY_3 en fonction de la distance h de l'atome X au plan des 3Y.

On a montré que la valeur du dédoublement d'un niveau est une fonction exponentielle décroissante de la surface comprise entre le niveau et le sommet de la barrière [16].

Pour la vibration ν_2 de NH_3, la barrière est d'environ 2076 cm^{-1} [17] et les dédoublements E_{inv} sont les suivants : [18]

$$\nu_2 = 0 \qquad E_{inv} = 0.79 \text{ cm}^{-1}$$
$$\nu_2 = 1 \qquad E_{inv} = 35.59 \text{ cm}^{-1}$$

Le temps moyen pour qu'une inversion s'effectue est de $2.5\ 10^{-11}$ sec (ν_2=0), environ 700 fois la période d'oscillation de ν_2.

Notons que, par cette inversion, la molécule possède un plan de symétrie horizontal et doit être considérée comme appartenant au groupe ponctuel D_{3h} [19].

Energie de rotation

L'énergie de rotation du niveau (J,K) pour une molécule supposée rigide est donnée par le terme rotationnel:

$$F(JK) = BJ(J+1) + (C-B)K^2 \qquad \text{où } K = 0, \pm 1, \ldots, \pm J$$

- J est le nombre quantique du moment angulaire total ;
- K est la projection du moment angulaire total sur l'axe de symétrie de la molécule (figure I.4).

$$B = \frac{h}{8\pi^2 C I_B} \qquad \text{et} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 C I_C}$$

I_B désigne les deux moments d'inertie égaux, I_C, le troisième, est porté par l'axe de la pyramide.

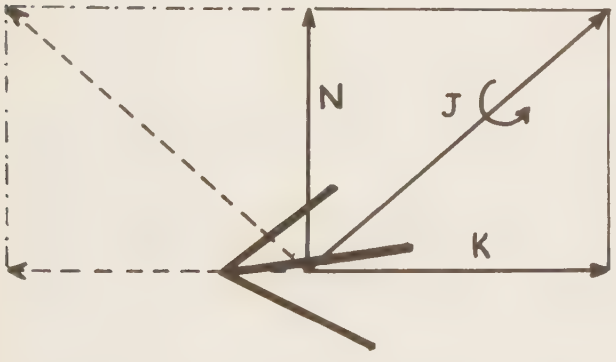


Figure I.4 - Diagramme vectoriel d'une toupie symétrique.

Les états correspondant à $K \neq 0$ sont doublement dégénérés.

Pour NH_3 où I_C est supérieur à I_B, C est inférieur à B ; la molécule est dite aplatie (oblate).

Les fonctions propres de rotation sont de la forme :

$$\psi_r = \Theta_{JKM}(\theta)\, e^{ik\varphi}\, e^{iM\chi}$$

θ, φ, χ, angles d'Euler précisant la position d'un repère (o,xyz) lié à la molécule, par rapport à un repère fixe dans l'espace $(o, x_f\ y_f\ z_f)$ (figure I.5).

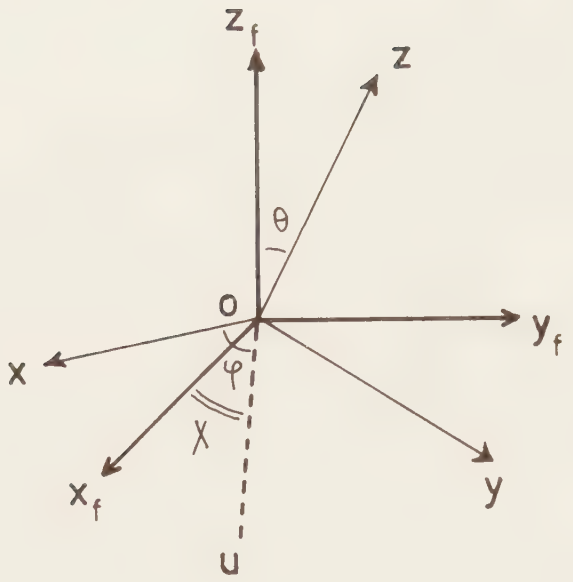


Figure I.5 - Angles d'Euler

- o z est l'axe de la molécule ;
- o u est l'intersection des plans x_f o y_f et x o y

- M : composante du moment angulaire total sur un axe fixe dans l'espace (M=J, J-1,..., -J)
- $\Theta_{JKM}(\theta)$ est une fonction de θ qui, pour k=o, se réduit aux fonctions propres du rotateur simple.

Comme pour la vibration, chaque niveau de rotation est affecté par le dédoublement dû à l'inversion. Les fonctions d'onde de rotation appartiennent alors au sous groupe de rotation D_3 et sont d'espèce A_1, A_2 ou E [19].

L'écart d'inversion dépend de J et de K suivant une loi bien vérifiée expérimentalement par la formule [15]:

$$\frac{\delta E_{inv}}{hc} = 0,17(J^2+J) + 0,23\ K^2\ cm^{-1}$$

Pour K=0 et J=0 et 1, nous considérerons que cette variation est négligeable.

Spectre de vibration-rotation

L'énergie de vibration-rotation de la molécule NH_3, s'écrit, en

négligeant les interactions vibration-rotation :

$$T = G(v) + F(J,K)$$

En première approximation, il faut tenir compte du fait que I_B et I_C changent périodiquement durant une vibration. Pour les constantes B et C du terme rotationnel, on prend les valeurs moyennes B_v et C_v durant une vibration, valeurs qui sont légèrement différentes des valeurs à l'équilibre. Bien qu'une analyse complète du spectre vibration-rotation ait permis d'obtenir avec une grande précision les constantes rotationnelles [12-18-19], nous n'utiliserons pas ces résultats et prendrons $B=B_o=9.94\ cm^{-1}$. En effet, les termes correctifs d'interaction vibration-rotation, etc.., sont beaucoup plus faibles que les perturbations apportées par la matrice et n'interviennent pas à la précision de nos mesures.

En tenant compte des remarques faites sur la symétrie de fonction d'onde de vibration et de rotation et de la présence de l'inversion, l'espèce totale à laquelle appartiennent les niveaux de vibration-rotation, compte non tenu du spin nucléaire, est A_1, A_2 ou E, accompagnée du signe + ou - qui désigne la symétrie dans l'inversion.

NH_3 comporte trois noyaux identiques de spin 1/2 et il existe huit possibilités pour les orientations des spins : quatre fonctions de spin sont totalement symétriques (spin I = 3/2) et deux doublement dégénérées (I = 1/2).

La fonction d'onde totale de vibration-rotation compte tenu du spin nucléaire, est de type A_1, A_2 ou E. En combinant le signe + ou - du niveau de vibration dans l'opération d'inversion avec le caractère positif ou négatif du niveau de rotation dans une symétrie par rapport au centre de masse, on obtient la parité totale des niveaux. Ajoutons de plus que, dans le cas de NH_3, où le spin des noyaux est I = 1/2 les niveaux de l'espèce A_1 n'existent pas. En effet, pour les molécules appartenant au groupe ponctuel D_{3h}, il existe une différence de poids statistique entre les niveaux de J pair et impair pour K=0 ; en particulier, pour trois noyaux identiques de spin 1/2, qui suivent la statistique de Fermi, les niveaux A_1 sont totalement

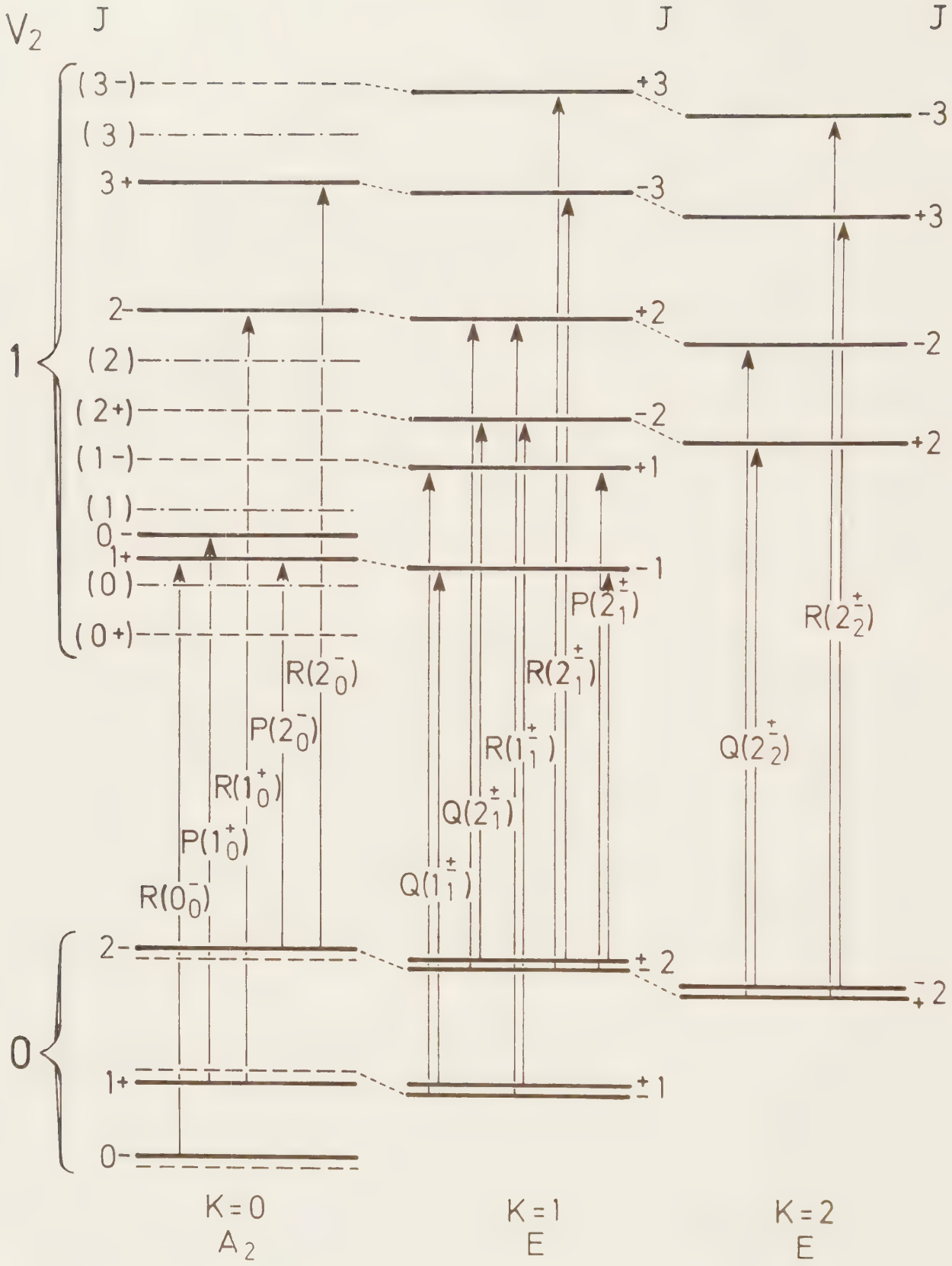


Figure I. 6 - Transitions de vibration rotation de l'ammoniac à l'état gazeux.

manquants. Nous obtenons le diagramme des niveaux de vibration-rotation de la molécule NH_3 pour la vibration ν_2 totalement symétrique. La figure I.6 représente les niveaux pour $\nu_2 = 0$ et $\nu_2 = 1$ et J = 0,1 et 2. En effet, la température de l'échantillon étant très basse, seuls les bas niveaux de vibration-rotation sont peuplés de façon appréciable.

Sur cette même figure sont portées aussi les transitions observables en absorption, à partir des règles de sélection régissant les bandes parallèles. La notation est $X(J^{\pm}_K)$ où X = P, Q ou R

$\Delta K = 0 \qquad \Delta J = 0 \pm 1 \quad$ si $\quad K \neq 0$

$\Delta K = 0 \qquad \Delta J = \pm 1 \quad$ si $\quad K = 0$

$\Delta J = -1$ raie P

$\Delta J = 0$ raie Q

$\Delta J = +1$ raie R

De plus les propriétés de symétrie des niveaux imposent :

$+ \leftrightarrow -$ $\qquad + \not\leftrightarrow +$ $\qquad - \not\leftrightarrow -$

Les niveaux de même symétrie totale peuvent seuls se combiner :

$A_2 \leftrightarrow A_2 \qquad E \leftrightarrow E \qquad A_2 \not\leftrightarrow E$

Ainsi le gaz ammoniac est composé de deux espèces de molécules, de type A_2 et E, de même que l'hydrogène est formé de l'ortho et du para-hydrogène.

Intensités

Dans le spectre d'absorption, l'intensité d'une transition de fréquence ν est proportionnelle au produit :

$$C\, A_{KJ}\, \nu\, g_{KJ}\, e^{-F(K,J)\, hc/KT}$$

- C : constante indépendante de K et de J mais fonction de la transition vibrationnelle ;

- $F(K,J)$: valeur du terme rotationnel du bas niveau ;
- g_{KJ} : poids statistique du bas niveau :

$$g_{KJ} = 2J + 1 \quad \text{si } K = 0$$
$$= 2(2J+1) \quad \text{si } K \neq 0$$

- A_{KJ} : grandeur proportionnelle au carré du moment de transition sommé sur toutes les orientations de J.

Pour $K = 0$ $\quad \Delta J = +1 \quad A_{KJ} = \frac{(J+1)^2-K^2}{(J+1)(2J+1)}$

$$\Delta J = 0 \quad A_{KJ} = \frac{K^2}{J(J+1)}$$

$$\Delta J = -1 \quad A_{KJ} = \frac{J^2-K^2}{J(2J+1)}$$

Les données numériques suivantes, concernant la molécule NH_3, seront utilisées dans la suite de ce mémoire :

- rayon de Van der Waals : 2,19 Å [13] ;
- moment dipolaire [20-21] $\mu_{v_2=0} = 1,475$ D
  $\mu_{v_2=1} = 1,25$ D

  $\frac{\partial \mu}{\partial Q} = 138,5\ 10^{18}$ D/Å [14] pour la vibration ν_2, où Q est la coordonnée normale ;
- Polarisabilité [22] : $\alpha = 2,21\ 10^{24}\ cm^3$
- Potentiel d'ionisation [23] : I = 11,7 ev.

I.b — L'ammoniac à l'état solide.

L'ammoniac, dont le point de fusion est à 195,3 K, forme en général des cristaux de haute symétrie. Les études par diffraction de rayons X de poudres et de monocristaux, indiquent une forme cubique, de groupe spatial $P2_13$ avec quatre molécules par cellule élémentaire [24] (Figure 7). La constante du réseau est :

$a = 5{,}084$ Å à - 196°C

$a = 5{,}138$ Å à - 102°C

La distance du premier voisin est 3,59 Å.

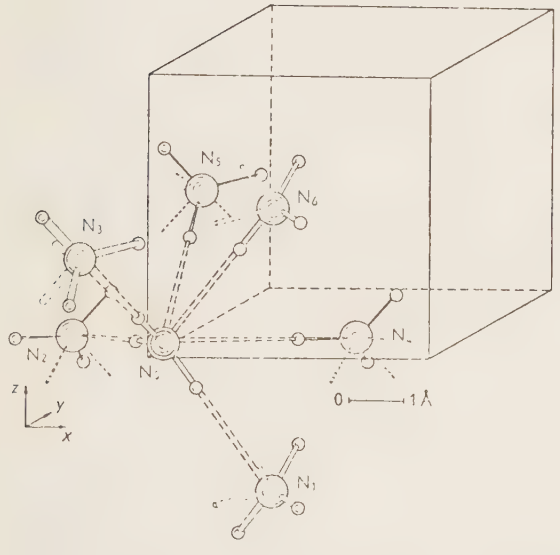


Figure I.7 - Structure cristalline de NH_3 sous sa forme cubique. (Les atomes d'hydrogène sont en réalité légèrement en dehors des lignes joignant les atomes d'azote)[24].

Chaque molécule est impliquée dans six liaisons hydrogène de longueur 3,4 Å environ.

Une étude semblable de NH_3 monohydraté entre -95 et -160°C indique une structure orthorhombique ($P2_12_12_1$) avec quatre molécules par

cellule élémentaire (Figure I.8). Les constantes du réseau sont :

a = 4,51 Å
b = 5,587 Å
c = 9,700 Å

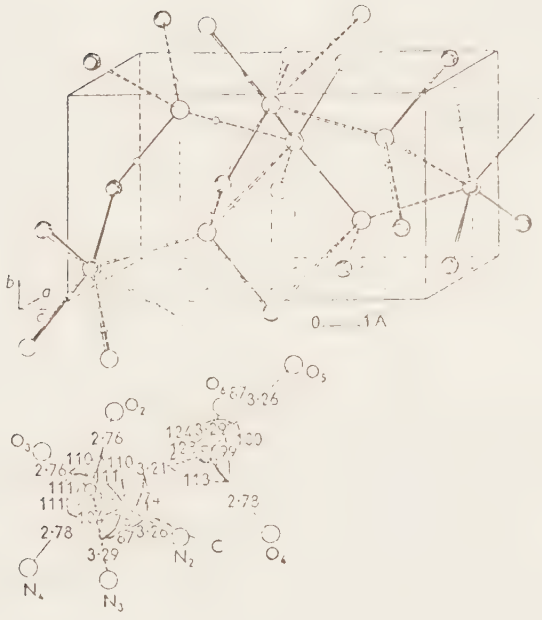


Figure I.8 - Structure cristalline de l'ammoniac monohydraté (les cercles ombrés sont les atomes d'oxygène, les cercles clairs, ceux d'azote)[25].

Les molécules d'eau, liées par liaison hydrogène (2,76 Å), sont réunies entre elles dans un réseau à trois dimensions par les molécules de NH_3 (Figure I.9) :

O - H...N : 2,78 Å
O...H - N : 3,21 - 3,26 et 3,29 Å

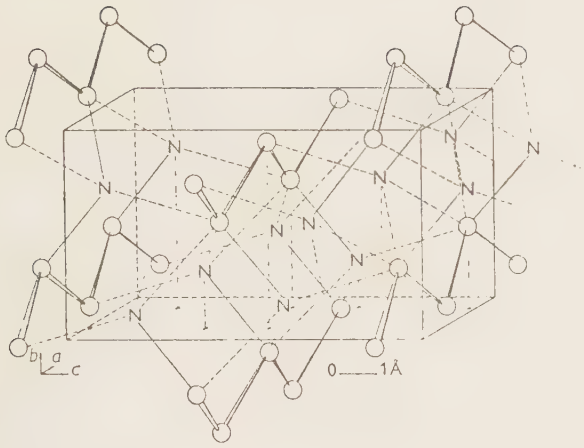


Figure I.9 - Chaînes formées par les molécules d'eau.

Dans NH_3 solide, les interactions intermoléculaires peuvent se représenter par un potentiel de Lennard Jones dont les constantes ε et σ varient légèrement suivant les auteurs :

$$\sigma = 3{,}441\ \text{Å}\ ^{(22)} \qquad \varepsilon = 441\ 10^{-16}\ \text{erg}\ ^{(22)}$$

$$= 3{,}08\ \text{Å}\ ^{(26)} \qquad = 0.77\ \text{cel/mole} = 534{,}8\ 10^{-16}\ \text{erg}$$

Les spectres infrarouge et Raman en phase solide présentent, outre les modes normaux de la molécule, des absorptions dues au réseau : mouvements de translation et oscillations de torsion. Le diagramme de corrélation entre la phase gazeuse et le solide est le suivant [27] (Table I.2) :

Table I.2 - Diagramme de corrélation de NH_3 solide.

Vibration	Gaz	Symétrie locale	Groupe spatial	Activité dans le cristal
ν_1 ν_2 T_z	A_1	A	A	Raman
R_z	A_2	E	E	Raman
ν_3 ν_4 R_X T_Y $T_X T_Y$	E		F	Raman Infrarouge

Les fréquences d'absorption observées soit directement, soit en combinaison (*), sont présentées dans la table I.3 (-27-28-29-30).

Table I.3 - Fréquences d'absorption de NH_3 solide (cm^{-1}).

Attribution	IR	Intensité	Raman	Intensité
Translation du réseau	53* (27)		99 (28)	Forte
	138 (29-30)		129 (28)	Moyenne
	180 (29-30)			
	250* (27)			
	268 (29-30)			
Oscillations de torsion du réseau	362 (27)*(29-30)		284 (28)	très faible
			325-375 (28)	faible
			386 (28)	très faible
	527 (27)*(29-30)		430-462 (28)	très faible
ν_2	1060 (27) [1059 (29)]	12		
ν_4	1646 (27) [1648 (29)]	1	1585 (28)	0
ν_1 (+2ν_4)	3223 (27)	?	3202 (27)	1
ν_3	3378 (27)	10	3369 (27)	4

Par comparaison avec la table I.1, nous remarquons que les rapports d'intensité des modes normaux de la molécule sont très différents de ceux du gaz.

Sur la Figure I.10, nous représentons le spectre d'absorption infrarouge de NH_3 solide dans la région ν_2.

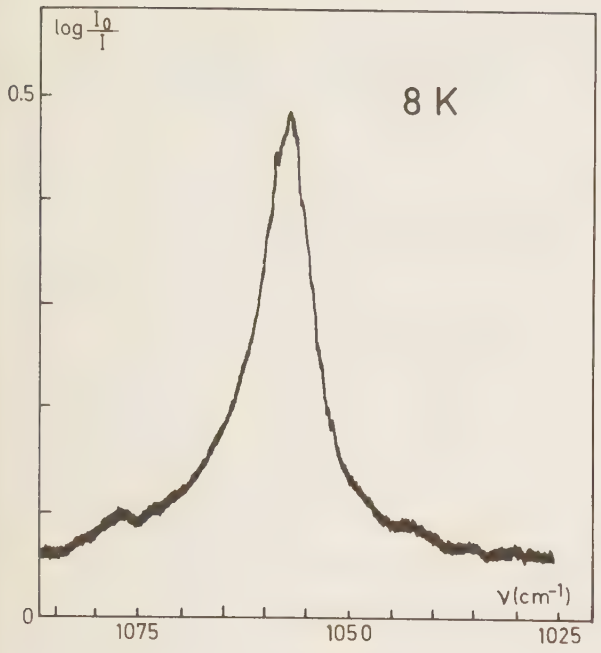


Figure I.10 - Spectre d'absorption infrarouge de NH_3 solide.

Pour les vibrations de réseau, la densité d'états effective $g_{eff}(\omega)$ déduite de mesures de dispersion incohérente de neutrons [31], est représentée sur la figure I.11.

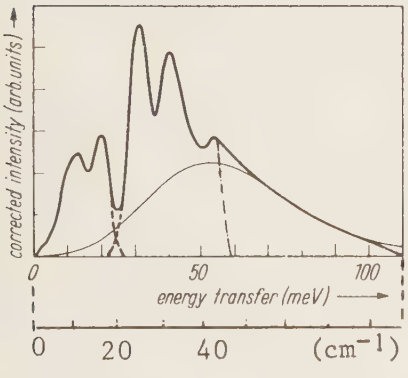


Figure I.11 - Distribution d'intensité des vibrations du réseau NH_3 à 106 K (les pointillés représentent la séparation entre la rotation et la translation. Le trait fin représente la contribution des processus à plusieurs phonons).

Table I.4 - Quelques grandeurs caractéristiques des gaz rares

	Ne	Ar	Kr	Xe
P_{vap} [33] (torr) 10	18,45 K	62,5 K	85,9 K	118,5 K
10^{-1}	13,85	48,2	66,3	91,5
10^{-3}	11,05	39,2	53,9	74,4
10^{-6}	8,48	30,6	42,2	58,2
10^{-9}	6,88	25,2	34,6	47,7
$T_{ébullition}$ [33] (K)	27,07	87,293	119,81	165,04
$T_{pt\ triple}$ [33] (K)	24,56	83,81	115,78	161,37
$T_F \simeq T_{pt\ triple}$ (K)	24,5	83,8	115,6	161,3
$T_{Sublimation}$ [37]	9 ± 0,5	30 ± 5	46 ± 4	60 ± 5
$R_{Van\ der\ Waals}$ [22] (Å)	1,5	1,9	2,0	2,2
a_o-0K [33]	4,46	5,31	5,644	6,131
[35]	Ne 20 4.471 Ne 22 4.455			
-7K [37]	4,457 ± 0,011	5,302 ± 0,012	5,645 ± 0,011	6,131 ± 0,012
valeur adoptée	4,5	5,3	5,6	6,1
α (10^{24} cm^3) [29]	0,39	1,63	2,46	4,0
I (ev) [43]	21,56	15,76	14,00	12,13

II - LES MATRICES - SOLIDES PURS

II.a - Les gaz rares

Suivant les caractéristiques des liaisons entre molécules ou atomes, les cristaux sont classés en cristaux ioniques, covalents (liaison forte $\sim$ 200 Kcal/mole), ou moléculaires (qques Kcal/mole) ou encore à liaison hydrogène (qques 10 Kcal/mole). Les gaz rares solides sont les exemples types de cristaux à liaison moléculaire : les atomes sont liés par des forces électrostatiques faibles, les forces de Van der Waals [31]. Même dans un atome ou une molécule de dipole électrique moyen nul, il existe un moment dipolaire instantané associé à la position des électrons à un instant donné. Ce champ électrique instantané induit un moment dipolaire dans les atomes voisins, ce qui donne naissance à une force attractive entre atomes ou force de dispersion. Les cristaux moléculaires sont caractérisés par des faibles températures de fusion et d'ébullition [32] (table I.4) et les structures sont le plus souvent compactes.

Système cristallin

Les études par diffraction de rayons X [33-34-35-36] et diffraction électronique [37-38-39] ont montré que les gaz rares cristallisent en général dans le système cubique à faces centrées. Si a_o est le côté de la maille élémentaire qui comporte quatre atomes, chaque atome possède :

- 12 proches voisins à une distance $2R = a_o\sqrt{2}$
- 6 seconds voisins à une distance $2R\sqrt{2} = a_o$
- 24 troisièmes voisins à une distance $2R\sqrt{3}$

La symétrie du site substitutionnel est O_h.

La table I.4 résume quelques grandeurs caractéristiques des gaz rares qui nous seront utiles, en particulier les paramètres a_o de réseau, la polarisabilité α, et le potentiel d'ionisation I des atomes.

Cependant, dans certaines conditions de formation des échantillons, dépots lents du gaz sur une paroi très froide par exemple, une phase

hexagonale compacte a été observée. Cette phase métastable dans l'argon pur [34-38], peut être stabilisée dans des cristaux mixtes : Ar/N_2 [40] ou Ar/O_2 [41], pour des conditions de concentration et de température bien définies (55 à 78 % de N_2 vers 10 K ; 20 à 50 % d'O_2 à 10 K). La cellule élémentaire comporte encore quatre atomes ; les premiers et seconds voisins sont disposés comme dans le système cfc, mais il y a seulement deux troisièmes voisins situés à $2R\sqrt{\frac{8}{3}}$. La symétrie du site substitutionnel est alors D_{3h}.

Pour les cristaux obtenus par dépôt d'un jet gazeux sur une surface refroidie, certains auteurs [34] ont mis en évidence une orientation préférentielle dans les couches déposées, le plan (III) étant parallèle à la surface de dépôt. Dans d'autres expériences [37], aucune orientation préférentielle n'a paru se développer. Dans tous les cas, il a bien été confirmé que les films minces ($\sim$ 50 Å) ont en général la même structure que le cristal massif, mais que les conditions de formation de l'échantillon interviennent de façon non négligeable dans la qualité du cristal: les meilleurs cristaux sont obtenus par refroidissement lent du liquide. Par condensation d'un jet gazeux sur un support froid, les meilleurs échantillons, encore largement polycristallins, sont obtenus pour une température de dépôt de l'ordre du tiers du point de fusion du gaz solidifié. En particulier, des dépôts très lents, à des températures très basses donnent des échantillons cfc possédant de très nombreux défauts d'empilement, parfois centres de cristallisation hc. Des échantillons amorphes peuvent être même obtenus. Généralement, au cours d'un recuit, c'est-à-dire d'une augmentation importante de la température jusqu'à une valeur voisine de la température d'évaporation suivie d'un refroidissement, une recristallisation se produit : la taille des microcristaux augmente [37].

Energie du réseau

Dans un large domaine de température et de pression, les propriétés thermodynamiques des cristaux moléculaires peuvent être calculées à partir d'un potentiel intermoléculaire simple. Pour les gaz rares solides, à des températures inférieures au tiers du point de fusion [42], les forces

intermoléculaires peuvent être supposées centrales et le potentiel (2) le plus communément utilisé est le potentiel de Lennard-Jones 6-12 :

$$(2) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right]$$

- ε : profondeur du puits à son minimum pour deux molécules situées à une distance d'équilibre r_o ;
- $\sigma = \frac{r_o}{2^{1/6}}$

Le terme r^{-6} représente l'attraction dipole induit pour une paire et le terme en r^{-12} représente la répulsion à courte distance entre atomes. Des valeurs de ces coefficients ainsi que l'énergie de cohésion du cristal sont données dans la table I.5.

Table I.5 - Energie de cohésion et paramètres du potentiel de Lennard-Jones (6-12) pour les gaz rares solides

	$E^{(32)}$ (Kcal/mole)	σ(Å)		ε(x10^{16} erg)	
		(22)	(32)	(22)	(32)
Ne	0,45	2,78	3,16	49,1	50,1
Ar	1,85	3,405	3,87	165,4	164,7
Kz	2,67	3,60	4,04	238,4	219,5
Xe	3,83	4,10	4,46	305,0	314,7

Pour des calculs plus précis, un terme de dispersion en r^{-8} a été ajouté [44] ; à basse température, une étude a été faite avec des potentiels en exp-n et des potentiels de Morse [45-50].

Les sites

Dans un réseau cubique à faces centrées, il existe trois sites possibles pour l'espèce piégée [46 ab] (figure I.12)

1) substitution — 12 proches voisins
2) octaédrique intersticiel — 6 proches voisins
3) tetraédrique intersticiel — 4 proches voisins

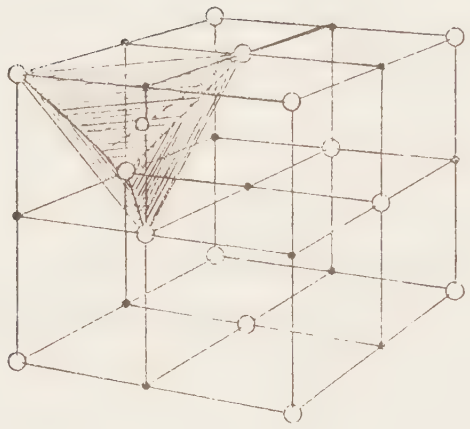


Figure I.12 - Sites d'un réseau cubique à faces centrées (46a).
O site de substitution
• site octaédrique
⊗ site tétraédrique (un seul est indiqué).

La dimension D (diamètre) de ces sites est donnée dans la table I.6.

Table I.6 - Dimension des sites possibles de piégeage d'une molécule dans un réseau cfc (46b)

	a_o (Å)	D substit. (Å)	D octaed. (Å)	D tetraed. (Å)
Ne	4.35 ± 0.15	3.07	1,2	0,6
Ar	5.31 ± 0.01	3.75	1,48	0,78
Kr	5.68 ± 0.03	4.01	1,64	0,90
Xe	6.1 ± 0.1	4.31	1,70	1,08

Des sites de surface ou voisins des défauts cristallins peuvent exister mais ils ne sont en général pas reproductibles d'un échantillon à l'autre. Il est possible alors de ne pas en tenir compte, si seules sont considérées les raies d'absorption fines, reproductibles donc correspondant à des molécules

soumises à un champ cristallin isotrope et placées dans un entourage reproductible.

Notons que la dilatation du réseau, lorsque la température croît, est négligeable entre 10 et 20 K, en général inférieure à 1 % [33].

Vibrations de réseau

Les spectres de fréquences des gaz rares solides ont été calculés à partir de nombreux modèles [47], mais les résultats expérimentaux sont encore relativement peu nombreux. Les absorptions rendues actives par la présence d'impuretés apparaissent à des fréquences inférieures à 100 cm^{-1}. En effet, bien que les règles de sélection ne permettent pas l'absorption d'un photon dans les cristaux atomiques purs, les impuretés introduisent des changements locaux dans la polarisabilité ce qui permet au rayonnement incident de se coupler avec les modes vibrationnels des défauts de symétrie appropriée. Pour des impuretés plus légères que les atomes du réseau des modes localisés apparaissent à des fréquences au-dessus des modes non perturbés. Pour des impuretés de masse plus lourde, il existe dans la bande des modes non perturbés, des fréquences de résonance au voisinage desquelles ces modes sont considérablement affectés [49].

La figure I.13 représente des spectres de phonons calculés en utilisant une force centrale quasi-harmonique entre atomes rigides [50]. Les spectres présentent un accord raisonnable avec les résultats expérimentaux [51].

Les fréquences de coupure, ainsi que les températures de Debye dérivées des mesures de chaleur spécifique [33], varient peu entre 8 et 15 K (table I.7).

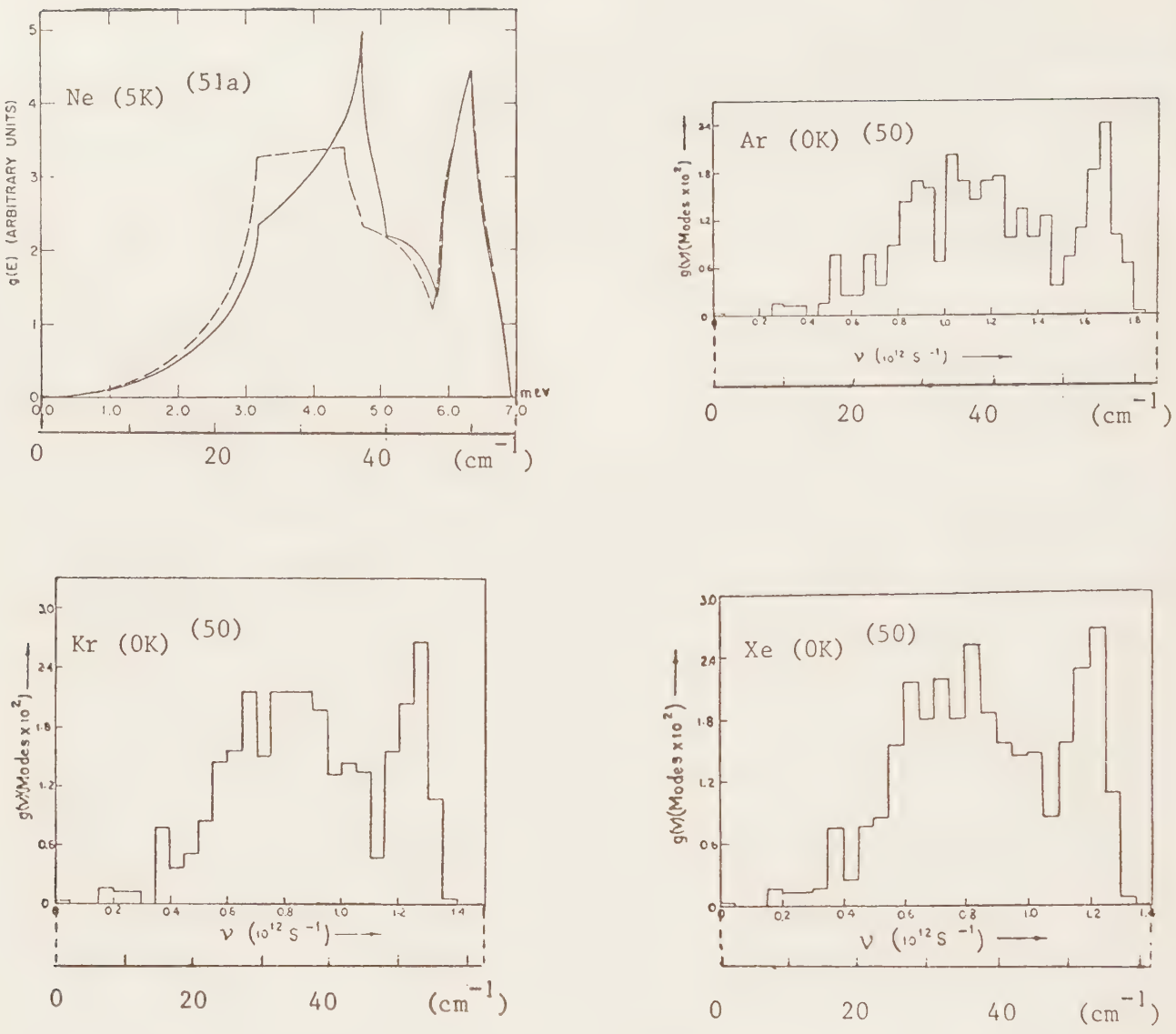


Figure I.13 - Densité d'états en fonction de l'énergie

Table I.7 - Température de Debye Θ_D et fréquence de coupure ω_{Max} pour les gaz rares solides (47-50-51)

	Θ_D (K) à 0 K		ω_{Max} (cm^{-1})	
Ne	Ne_{20}	67	56 (47b-51a)	90 (51b)
	Ne_{22}	65		
Ar		83,6	60 (47bd-51d)	73 (51f)
Kr		64,8	48 (51d)	62 (51b)
Xe		55,0	50 (51b)	50

II.b - Les matrices moléculaires

L'azote

L'azote se solidifie à 63 K [37]. La phase basse température ou phase α (T 35,6 K) de l'azote solide, cristal moléculaire, a une structure cubique compacte [52,37], avec quatre molécules par cellule élémentaire. Des controverses sur le groupe spatial soit Pa3 [53] qui donnerait une structure plus stable soit $P2_13$ déterminée expérimentalement [52], il résulte que les centres des molécules sont situés sur un système cfc et forment quatre sous-réseaux moléculaires orientés le long des quatres axes de symétrie d'ordre 3 du réseau. Cependant, les positions d'équilibre des molécules ne seraient pas sur les points du réseau mais auraient glissé de 0,17 Å le long des axes C_3 (figure I.14).

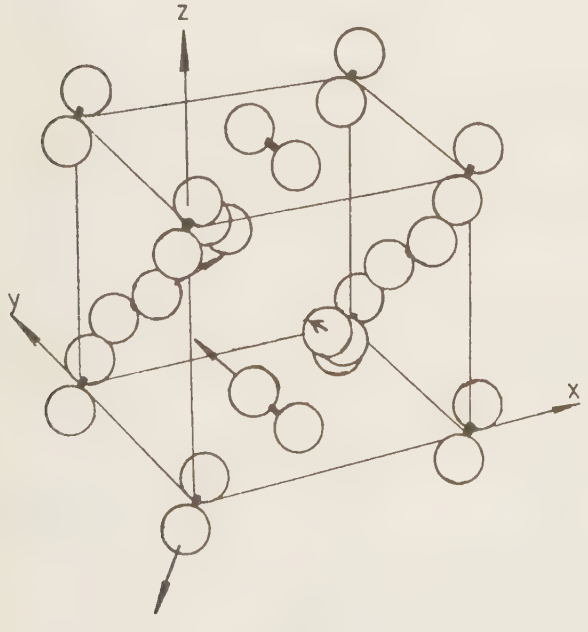


Figure I.14 - Structure cristalline de N_2 (phase α) (53).

$P2_13$	Pa3
3 voisins 3,42 Å	3 voisins 3,42 Å
6 voisins 3,55 Å	9 voisins 3,73 Å
3 voisins 3,73 Å	9 voisins 3,73 Å

N-N = 1,10 Å

De même que pour les gaz rares [37], l'expansion thermique du réseau est faible :

5,643 Å à 7 K

5,661 Å à 20 K

Les données numériques suivantes concernant l'azote seront utilisées au cours de cet exposé :

$T_{Fusion} = 63$ K (37)

Moment dipolaire nul

Moment quadrupolaire : $\Theta = -1{,}52\ 10^{-26}$ esu cm^2 (55)

Polarisabilité moyenne $\alpha = 1{,}75\ 10^{-24}$ cm^3 (22)

$R_{Van\ der\ Waals} = 2{,}01$ Å (13)

Paramètre du réseau : $a_o = 5{,}65$ Å (52-53)

Distance du 1er voisin : $2R = 3{,}99$ Å

Energie du réseau : $E_{coh} = 1{,}808$ Kcal/mol (54)

Paramètres du potentiel de Lennard Jones :

ε	σ
$1{,}18\ 10^{-14}$ erg (54)	3,71 Å (54-53)
1,313 (53)	

Le diagramme de corrélation (table I.8) pour la structure Pa3 qui semble la plus probable (56-b), prévoit deux vibrations de réseau actives en IR (translations) et deux librations inactives en IR.

Table I.8 - Diagramme de corrélation pour l'azote α

Mode	Symétrie de la molécule D^{∞}_h	Symétrie du site S_6	Symétrie de la cellule unitaire T_h
ν	Σg^+ (R)	Ag(R)	Ag(R)
R_{XY}	Πg(R)	Eg(R)	Eg(R)
			Tg(R)
T_z	Σu^+(IR)	Au(IR)	Au
T_{XY}	Πu(IR)	Eu(IR)	Eu
			Tu(IR)

Les deux modes de translation ont été observés en infrarouge lointain vers 49 et 69 cm^{-1} (56a-c) (table I.9).

Table I.9 - Absorption du réseau d'azote

ν (cm^{-1})	$\Delta\nu_{1/2}$ (cm^{-1})	Intensité (cm^{-2} atm^{-1})
49	3	0,115
69	6	0,08

Des modes de libration ont été observés par diffusion Raman (56b) à 32, 36,5 et 60 cm^{-1}. En effet, on peut montrer que le mouvement d'une molécule diatomique dans un cristal peut s'approcher de deux cas limites : l'oscillation ou la rotation libre. Si les forces intermoléculaires sont fortes et le moment d'inertie de la molécule grand, les fonctions d'onde et les niveaux d'énergie sont voisins de ceux qui correspondent à une oscillation ; s'ils sont faibles, les fonctions propres et les niveaux sont approximativement ceux de la molécule libre. Le mouvement de libration effectué par la molécule d'azote dans le cristal dans sa phase α a donné lieu à de nombreuses études théoriques (53-57a-b).

Le méthane

Le méthane solide présente une structure cubique à faces centrées. La transition de phase à 20,4 K correspond à une changement dans l'orientation des molécules (58). La large anomalie de chaleur spécifique, présente à 8 K ne serait pas due à un réel changement de phase : les études par rayon X jusqu'à 4,2 K (59) n'ont pas décelé de trace de cristallisation hexagonale ; cette anomalie de chaleur spécifique pourrait être due à la conversion de spin nucléaire.

Chaque molécule a douze proches voisins et le groupe spatial est $P2_13$, chaque site ayant la symétrie C_3 (figure I.14)

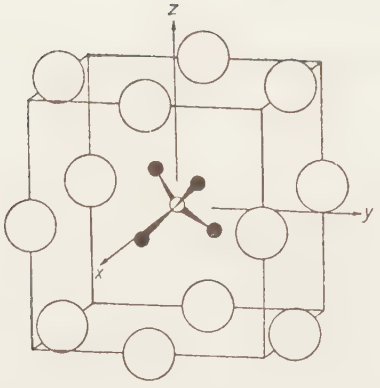


Figure I.14 - Une molécule de CH_4 et ses douze premiers voisins dans le réseau cfc (la molécule centrale est dans l'orientation standard (0,0,0)).

La maille du réseau a un paramètre de 5,82 Å (44-60) et varie de façon négligeable entre 10 et 20 K.

Comme pour les gaz rares et N_2 solides, les données suivantes pourront être utilisées :

T_{Fusion} = 90.7 K (60)

Moments d polaire et quadrupolaire nuls

Moment octopolaire : $\Omega = 2,5\ 10^{-34}$ esu cm^3 (61)

valeur recommandée : $\Omega = 4,5\ 10^{-34}$ esu cm^3 (55)

Polarisabilité moyenne : $\alpha = 2,6\ 10^{-24}$ cm^3 (22)

$R_{Van\ der\ Waals}$ = 2,24 Å

Paramètre du réseau : a_o = 5,89 Å (44)

a_o = 5,82 Å (60)

Distance du premier voisin : 2R = 4,14 Å

Paramètres du potentiel de Lennard-Jones :

ε	σ	
$1,88\ 10^{-14}$ erg	3,82 Å	(55)
$2,05\ 10^{-14}$ erg	3,81 Å	(22)

(Ce potentiel ne convient pas, dans sa partie répulsive, pour une étude des transitions de phase (58)).

Parmi les quatre modes normaux de vibration, seuls sont actifs en infrarouge les modes ν_3 et ν_4, situés respectivement à 3010,5 et 1303,1 cm^{-1}

(61 bis). Le diagramme de corrélation [62] prévoit deux modes de translation actifs en infrarouge (table I.10).

Table I.10 - Diagramme de corrélation de CH_4 solide (T<20,4 K)

Mode	Molécule $T\alpha$	Site C_3	Cellule Unitaire T
ν_1	A_1	A	A
ν_2	E	E	E
R_{XYZ}	T_1		
$\nu_3\nu_4$ T_{XYZ}	T_2		T

En effet, en infrarouge lointain [61], le spectre d'absorption présente deux modes de réseau étroits, modes de translation, à 53 et 75 cm^{-1}, ainsi qu'une large bande à une fréquence supérieure à 80 cm^{-1}, qui pourrait correspondre à des mouvements de libration où à des processus à plusieurs phonons. Des mesures par diffusion inélastique de neutrons [63] à 4,4 K, montrent que la distribution en fréquence des phonons s'étend jusqu'à 96 cm^{-1}. Rotation libre ou gênée de CH_4 dans le réseau, ce point ne semble pas encore parfaitement éclairci . Cependant, la courbe de variation de la température de Debye avec la température permet de penser qu'une forte gêne à la rotation est peu probable.

A basse température, le modèle de Debye avec Θ_D = 50 K semble correct mais, vers 70 K, ce modèle ne convient plus, alors qu'il convient encore pour NH_3 solide. Celà peut provenir de la liberté de mouvement des protons, bien plus grande dans CH_4 solide que dans NH_3.

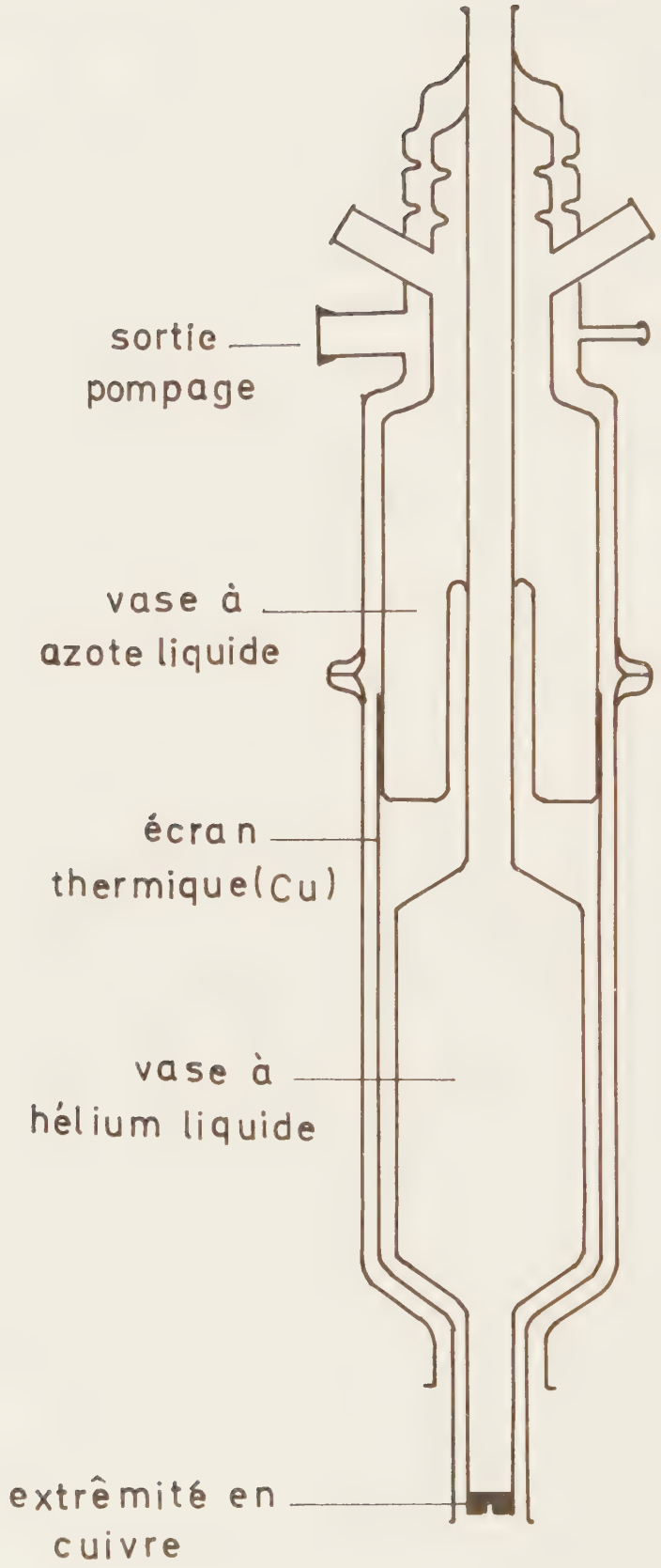


Figure I.15- Cryostat en pyrex.

B) APPAREILLAGE - METHODES EXPERIMENTALES

Le système réalisé comporte essentiellement un cryostat optique à hélium liquide, maintenu sous vide secondaire, et un système de remplissage en pyrex destiné à effectuer les échantillons gazeux.

Nous avons construit au laboratoire les lasers (décrits au chapitre III) utilisés dans les expériences de double résonance.

Le spectromètre est un appareil commercial.

I - CRYOSTAT OPTIQUE

I.a - Corps de cryostat

Les premières expériences ont été effectuées avec un cryostat en pyrex du type de ceux utilisés au laboratoire du Professeur Peyron (Verrerie Pignat, Lyon). Le vase à hélium contient environ 1,5 l. de liquide. Un écran thermique en cuivre s'emboite sur le vase à azote (figure I.15). Ce type de cryostat présente l'avantage d'être peu coûteux et d'offrir une autonomie de fonctionnement suffisante (4 à 5 h). Cependant, de par sa nature, il n'échappe pas à une certaine fragilité aux chocs et contraintes thermiques répétés, surtout si les joints de dilatation ne sont pas soigneusement desséchés avant chaque manipulation. Par ailleurs, il ne permet pas de réaliser des variations de température contrôlées et des recuits. Nous avons ensuite fait l'acquisition d'un cryostat métallique, à température variable, fabriqué par la Compagnie "Air Liquide" (figure I.16). Toutefois, des problèmes financiers ne nous ont pas permis d'acquérir le dispositif de régulation de température prévu par le constructeur. La variation et la stabilisation de la température ont été réalisées en alimentant le four du variateur de température par une source de tension stabilisée. Le courant est alors ajusté manuellement pour obtenir ou maintenir la température désirée. Ce système, qui permet de faire varier la température, n'autorise cependant pas la définition d'un taux de régulation.

I.b - Queue de cryostat (figure I.17)

Nous avons fait réaliser la queue de cryostat, ainsi que le porte échantillon, par l'atelier du Laboratoire des Recherches Physiques à Paris.

La queue de cryostat comporte deux fenêtres en KBr (Ø 27 et 35 mm) destinées à laisser passer le faisceau du spectromètre (d'où leur grande dimension). L'étanchéité est assurée par des joints toriques en perbunan. Deux autres fenêtres, en NaCl (Ø 10 et 20 mm), faisant un angle de 65° avec l'axe des précédentes, permettront à un deuxième faisceau laser de traverser l'échantillon.

Le tube de dépôt se trouve approximativement sur la bissectrice de l'angle formé par les axes optiques définis par les deux couples de fenêtres. Il se termine par un trou de diamètre 1 mm, à 2 cm de la fenêtre de dépôt placée sur l'axe vertical cryostat.

La grande dimension et le nombre des ouvertures entraînent des pertes thermiques importantes. Mais l'autonomie du cryostat reste de l'ordre de 4 à 5 h ce qui est en général suffisant pour l'étude d'un échantillon. En effet, il n'est pas possible de réaliser un second échantillon juste après avoir évaporé le premier ; le second dépôt est alors très diffusant en infrarouge ce qui rend toute étude impossible. Il est nécessaire de réchauffer totalement le support d'échantillon entre deux dépôts et de le dégazer ; il est donc exclu de faire les études de deux échantillons différents au cours de la même journée. Si l'expérience est plus longue (8 à 12 h), deux ou même trois transferts successifs d'hélium sont nécessaires.

I.c - Porte échantillon (figure I.18)

Il est formé d'un parallélèpipède de cuivre pur, vissé à la base du vase à hélium du cryostat. Le contact thermique est amélioré par un joint d'indium plan, légèrement enduit de graisse à vide.

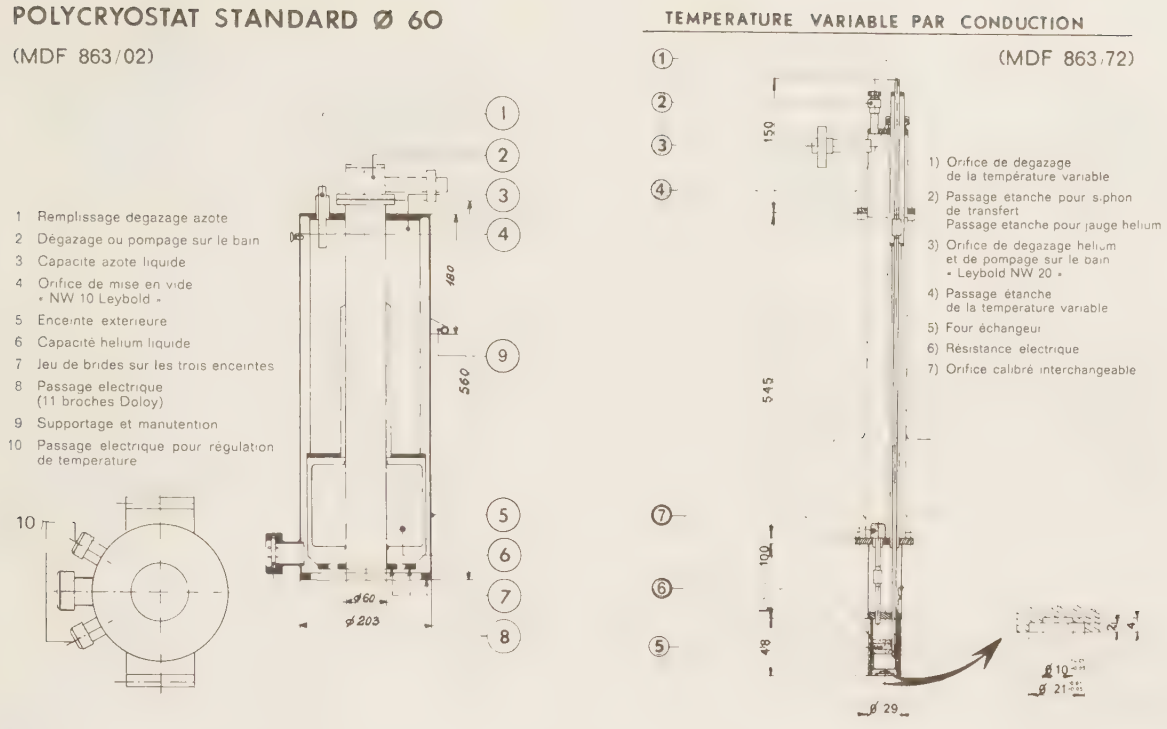


Figure I.16 - Cryostat métallique à température variable.

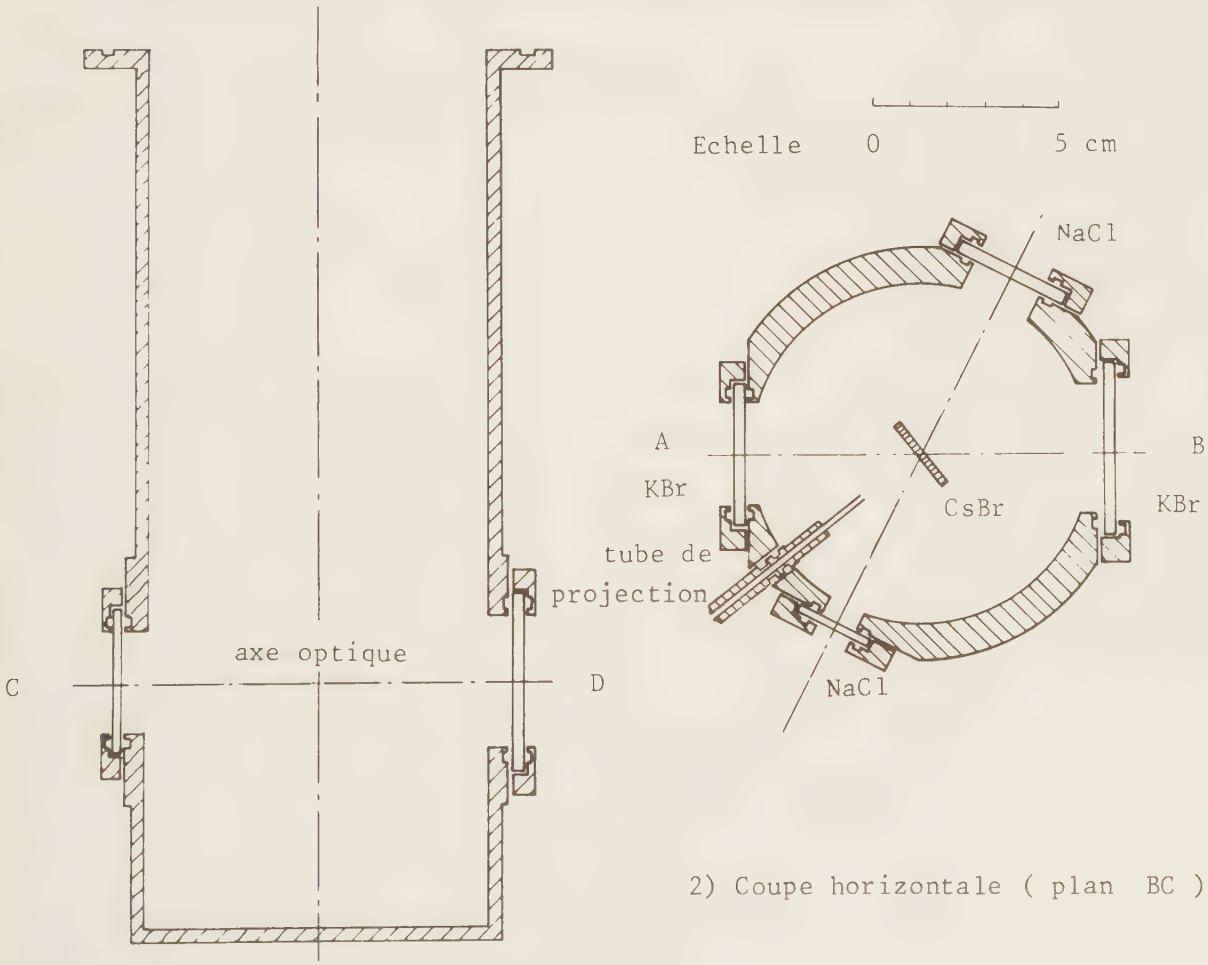


Figure I.17 - Queue de cryostat.

Ce bloc de cuivre s'ouvre en deux parties A et B emboitables et réservant entre elles l'emplacement d'un disque (Ø 43 mm, e 3 mm). La fenêtre, support de l'échantillon, est serrée entre les parties A et B par des joints d'indium plans, légèrement graissés.

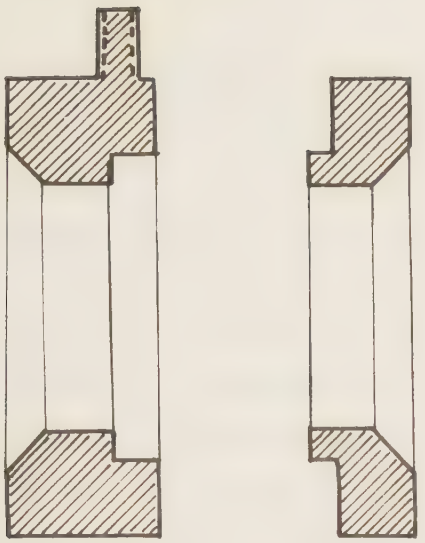
Il faut remarquer que les contacts thermiques sont de première importance : les surfaces doivent être extrêmement propres, non oxydées, et la couche de graisse très fine sur le joint. Il est fréquent, (et facile), de perdre au moins 5° sur la température du porte échantillon, d'un montage à un autre.

Le choix du matériau du disque support d'échantillon pose un problème. Pour NaCl et KBr, le clivage multiple de ces sels peut laisser supposer que certaines parties de la fenêtre ne sont plus à la même température. Le chlorure d'argent n'est pas non plus utilisable ; il noircit à l'usage ; de plus, un échange d'ions avec l'indium empêche un serrage correct de la fenêtre. Nous avons finalement choisi des disques de bromure de cesium ; légèrement plastique, le CsBr ne se clive pas et peut supporter un serrage énergique. L'inconvénient est la déformation de la surface destinée au dépôt et l'hygroscopie non négligeable de ce sel.

II - MESURE DES TEMPERATURES

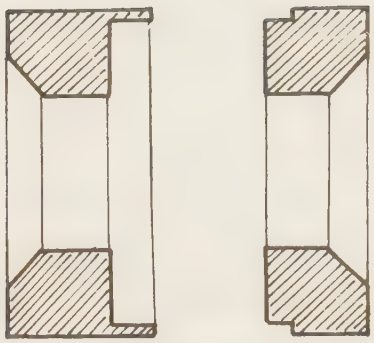
Une thermosonde de platine, noyée avec de l'alliage de Wood dans un trou situé à la base du porte échantillon, donne une indication de la température. L'étalonnage étant très imprécis entre 20 et 4,2 K, nous avons effectué un calibrage grossier grâce à la variation de la pression de vapeur du néon solide en fonction de la température. La pression dans le cryostat se stabilisant, en présence de l'hélium liquide, à quelques 10^{-7} torr, compte tenu du point froid permanent du vase à hélium, nous estimons que la température de l'échantillon du néon est d'environ 8 K. Elle est certainement bien inférieure à 11 K (température de sublimation du néon), car le néon se condense parfaitement et peut même subir un léger recuit.

Récemment, nous avons placé une sonde de carbone étalonnée dans un trou traversant la fenêtre de CsBr, le contact thermique étant amélioré par de la graisse à vide. La température la plus basse indiquée par la sonde est



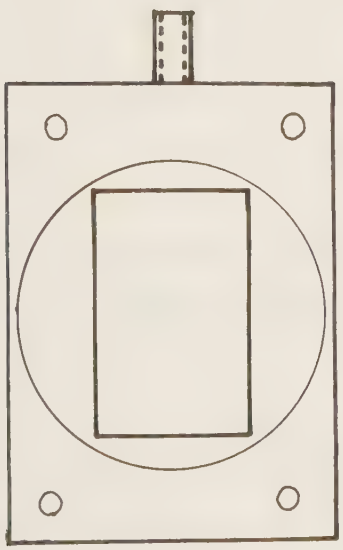
Pièce A Pièce B

Coupe verticale passant par l'axe du trou cylindrique.



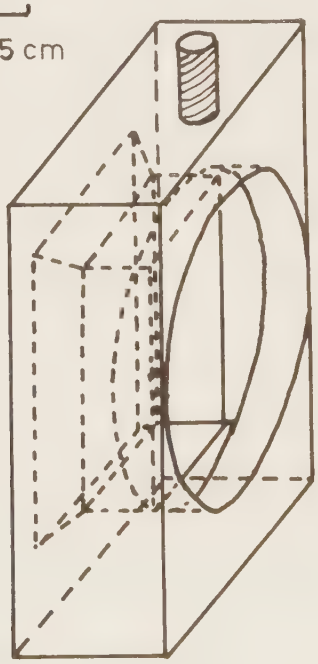
Pièce A Pièce B

Coupe horizontale suivant le plan de symétrie des trous.



Pièce A

Vue de la face de contact AB



Pièce A

Les trous taraudés de fixation de la pièce B ne sont pas représentés.

Figure I.18 - Porte échantillon en cuivre.

8.3 K et nous pouvons vérifier que l'étalonnage de la sonde de platine est correct jusque vers 25 K.

Nous supposons que l'échantillon est à la température de la fenêtre, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de gradient de température au niveau de l'interface, ce qui n'est pas forcément le cas. Mais il n'y a pas de moyen de connaître exactement la température de la couche déposée. Outre la valeur de la tension de vapeur du néon, certains critères sont précieux dans la vérification de la qualité thermique d'un montage : la structure des bandes ν_3 et ν_4 de CH_4 solide après recuit et la finesse des raies observées, la présence et l'intensité de la raie $P(1_o^+)$ dans les spectres de NH_3 en matrice d'argon, qui prouvent que le premier niveau de vibration rotation est plus ou moins thermiquement peuplé.

De nombreux auteurs ont parfois commis des erreurs importantes quant à la température de leurs échantillons. En effet, la connaissance précise de la température de l'échantillon reste l'un des points les plus délicats des expériences à basse température dans le cas où l'échantillon n'est pas directement plongé dans l'hélium. Cette dernière technique n'est malheureusement pas applicable à notre cas puisque le dépôt est fait par projection sous vide d'un mélange gazeux sur une fenêtre refroidie.

III - PREPARATION DE L'ECHANTILLON

Les gaz, Ne, Ar, Kr, Xe, N_2, CH_4, proviennent de la Compagnie "Air Liquide". Ils sont de pureté supérieure ou égale à 99,995 %, excepté le Xe qui est à 99,95 %.

L'ammoniac est purifié par distillation.

III.a - Les mélanges gazeux

Ils sont effectués dans un bâti en pyrex relié au même groupe de pompage que le cryostat.

Une microfuite règlable "Granville Phillips", reliée au tube de projection et permettant des débits inférieurs à 10^{-8} cm^3 par minute, règle la vitesse de dépôt.

Les pressions sont mesurées par un manomètre à mercure (tube de Torricelli). Pour augmenter la précision, dans le cas des faibles pressions (< 5 torr), nous disposons d'ampoules et de ballons dont les volumes sont dans le rapport 1/10.

Le système de remplissage sur lequel est placé le ballon à échantillon est maintenu à une pression de 10^{-4} torr environ. Nous introduisons alors dans le ballon, soit directement, soit par l'intermédiaire de l'ampoule si nécessaire, la pression voulue de soluté. La pression dans le bâti est de nouveau ramenée à 10^{-4} torr et nous introduisons dans le ballon 760 torr de solvant.

Pour les expériences de double-dopage, si les solutés sont solides à la température de l'azote liquide, ils sont condensés successivement dans le ballon à la température de l'azote liquide. Sinon, celui dont la pression partielle est la plus faible est introduit en premier lieu.

La concentration des échantillons est notée M/R, c'est le rapport du nombre de moles de solvant au nombre de moles de soluté. Au cours de nos expériences, elle varie de 20 à 2000. Mais il est bien évident qu'elle n'est pas donnée avec précision , l'erreur de lecture sur la hauteur du mercure dans le manomètre étant voisine de 0,5 mm. Une analyse au spectromètre de masse permettrait d'obtenir des valeurs exactes.

De plus, il est possible que la concentration du mélange gazeux initial ne se retrouve pas dans l'échantillon solide: lors du laminage subi par le mélange dans son passage par la microfuite, les petites molécules diffusent plus facilement, et à l'instant de la condensation, les substances à haute température d'évaporation se condensent mieux sur la fenêtre. Nous n'estimons donc pas nécessaire dans le cadre actuel de nos expériences, une analyse au spectromètre de masse du mélange gazeux. La marge d'erreur, sur les valeurs des concentrations que nous indiquons peut atteindre 10 à 15 %.

Afin d'obtenir un mélange homogène, le ballon contient des petites billes de pyrex et l'échantillon gazeux est longuement agité.

III.b - Les dépôts

Le mélange gazeux est admis dans le bâti, vidé préalablement à $P = 10^{-4}$ torr, et le dépôt peut commencer, sa vitesse étant déterminée par l'ouverture de la microfuite.

L'échantillon solide est donc réalisé par la méthode de projection. Le refroidissement brutal du jet gazeux ne donne pas des cristaux de bonne qualité et, si la fenêtre est trop froide relativement au point de fusion du solvant, l'échantillon est très diffusant, et le spectre d'absorption présente des largeurs de raies importantes (5 à 10 cm^{-1}). La température optimale de dépôt, compromis entre la qualité du cristal et son pouvoir d'isolement, c'est-à-dire sa rigidité, semble se trouver à environ 1/3 de la température de fusion. L'échantillon transparent, présente à l'oeil des stries brillantes entrecroisées qui sont sans doute des plans de discontinuité du cristal, réfléchissant la lumière du spectromètre. Dès que nous avons eu la possibilité, nous avons effectué les dépôts aux températures suivantes :

- 8 K pour le néon (température la plus basse atteinte) ;
- 20 K pour l'argon ;
- 30 K pour le krypton ;
- 35 à 40 K pour le xénon ;
- 17 K pour l'azote ;
- 20 K pour CH_4.

La vitesse du dépôt se mesure en millimoles horaire (mmol/h) déposées. Elle intervient aussi dans la qualité du cristal : un dépôt rapide (600 mmol/h), qui provoque un recuit permanent de la surface, donne un meilleur cristal. Malheureusement, la forte tendance de l'amoniac à se polymériser par liaison hydrogène nous a maintenu dans des vitesses de dépôt de quelques mmol/h à 100 mmol/h.

La méthode qui permet d'obtenir un échantillon cristallin par refroidissement lent du liquide fournit des échantillons de bien meilleure

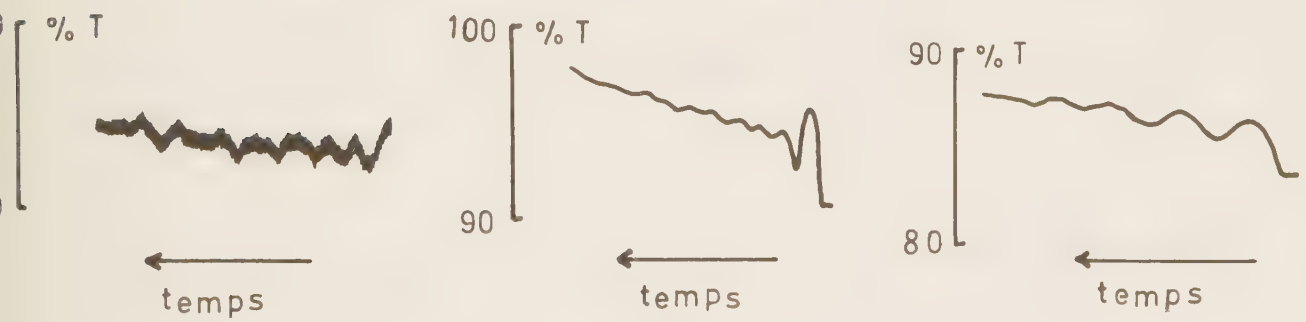
qualité cristalline et d'épaisseur connue. Peut-être serait-elle utilisable pour NH_3 avec des dilutions très élevées ($\sim 10^5$) de manière à empêcher la polymérisation, mais les échantillons seraient alors nécessairement extrêmement épais.

Dans nos expériences, nous étudions donc des échantillons essentiellement polycristallins et imparfaits, ce qui explique la non reproductibilité de certains résultats d'une expérience à l'autre. Ceci est aussi généralisable d'une équipe d'expérimentateurs à une autre.

Cette difficulté vient encore s'ajouter aux autres, rendant au total ces expériences longues, délicates et ingrates.

VI - MESURE DES EPAISSEURS

Une évaluation grossière de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'échantillon peut être faite d'après la quantité de mélange gazeux déposé. Néanmoins, une mesure plus précise s'impose. Nous l'avons effectuée en suivant les franges d'interférence qui se dessinent à une longueur d'onde donnée, en début de dépôt, à mesure que l'épaisseur de ce dernier croît. Quelques exemples en sont présentés sur la figure II.19.



1) Matrice d'argon 2) Matrice d'argon 3) Matrice de néon

Figure I. 19 - Interférences à 2000 cm^{-1}

La vitesse de dépôt doit être maintenue constante afin que l'épaisseur varie linéairement avec le temps. Nous pouvons constater que les franges s'estompent rapidement, ce qui peut confirmer la mauvaise qualité du cristal. De plus, fait prévisible, l'épaisseur n'est pas constante sur toute la surface de l'échantillon (2 x 3 cm).

Nous appliquons donc la formule :

$\delta = 2ne \cos r = k\lambda$

- $d = 2000\ cm^{-1}$
- $n \simeq 1{,}25$ pour l'argon solide
- $r \sim 17$ degré (facteur géométrique)

Nous caractérisons l'épaisseur des dépôts effectués par la variation correspondante de pression dans le bâti à échantillon. Nous indiquerons donc les épaisseurs pour $\Delta p = 10$ torr de diminution de pression de l'échantillon gazeux.

Les résultats sont les suivants :

1) $\Delta p = 10$ torr d'argon

- épaisseur moyenne $\simeq 28\ \mu$
- épaisseur au centre (le reste est masqué par un diaphragme) $\simeq 29\ \mu$
- épaisseur au bord (en déplaçant le diaphragme) $\simeq 25\ \mu$

2) $\Delta p = 10$ torr de néon

- épaisseur au centre $\simeq 16\ \mu$

Nous pouvons vérifier que le néon se condense aussi bien que l'argon en comparant les rapports :

$$\frac{\ell_{Ar}}{\ell_{Nc}} \simeq 1{,}81 \text{ et } \left[\frac{a_{o_{Ar}}}{a_{o_{Ne}}}\right]^3 = 1{,}86$$

En résumé, une variation de pression de 10 torr dans l'échantillon gazeux correspond à une épaisseur du solide en son centre de :

- 16 μ pour le néon
- 29 μ pour l'argon
- 35 μ pour le krypton
- 45 μ pour le xénon
- 35 μ pour l'azote
- 39 μ pour le méthane

V - LE SPECTROMETRE

C'est un spectromètre commercial Beckman IR9, double faisceau, de domaine de longueur d'onde 400 à 4000 cm^{-1}. La précision est de $\pm$ 0,5 cm^{-1} et la résolution, dans les meilleurs conditions d'expérience, voisine de 0.5 cm^{-1}.

Pour les expériences en lumière polarisée, nous l'avons muni d'un polariseur formé de deux lames de germanium sous incidence de Brewster fixées sur un support tournant.

Nous avons utilisé le spectromètre en simple faisceau, dans la région 900 à 1200 cm^{-1}. Les spectres sont donnés soit en transmission : l'énergie I transmise par l'échantillon est enregistrée directement en fonction de la fréquence, soit en absorption : c'est la grandeur $\log \frac{I_o}{I}$ qui est enregistrée en fonction de ν, I_o représentant l'énergie incidente.

CHAPITRE II - ETUDE SPECTROSCOPIQUE

A) AUTRES TRAVAUX EFFECTUES SUR L'AMMONIAC PIEGE EN MATRICE INERTE

La rotation en matrice inerte de nombreuses molécules a été mise en évidence. L'eau [64-a], les hydracides [64-b], le méthane [64-c] ont été particulièrement étudiés. L'ammoniac, dès la naissance de la "technique des matrices", a été utilisé pour tester le pouvoir d'isolement des matrices en fonction de la température [2c]. En effet, dès que la diffusion des molécules dans le réseau cristallin est possible, des polymères sont observés. La photolyse de NH_3 en matrice d'argon a été effectuée avec des longueurs d'ondes inférieures à 2000 Å : elle produit les espèces instables NH et NH_2 [65-a]. Les spectres d'absorption observés entre 1600 et 1900 Å montrent que, dans une matrice d'argon, à la température de l'hélium liquide, seul l'état J=0 est peuplé de façon appréciable; ils laissent aussi supposer que la conversion de spin nucléaire est rapide (quelques minutes) [8] ; sur ce point, nous verrons que nous n'arrivons pas à la même conclusion. La rotation et l'inversion ont été mises en évidence dans l'argon et l'azote par D.E. Milligan et coll. [7] . Cependant, G.C. Pimentel et coll. [65-b] ont montré que, dans le cas de l'azote, il s'agit d'une libration de la molécule NH_3, sans trace d'inversion, des raies interprétées comme raies de vibration rotation étant en réalité dues à des polymères. Ceci laisse prévoir qu'une erreur équivalente a pu être commise dans la matrice d'argon. Cependant, l'étude de la conversion de spin nucléaire dans les matrices de gaz rares [65-c] confirme la rotation et attribue les deux raies suivantes : R(0) à 974 cm^{-1} et Q(1) à 956 cm^{-1} ; mais la raie R(1) semble absente et il n'est pas fait mention de l'inversion. Le problème ne semble donc pas très clair.

En parallèle avec nos travaux, [66] J.A. Cugley et D.E. Pullin [67] ont étudié la rotation de NH_3 en matrice d'argon dans la région ν_2 et en infrarouge lointain de 10 à 50 cm^{-1}. Les écarts rotationnels de $\nu_2 = 0$ sont déterminés et les résultats sont cohérents avec les observations effectuées sur les spectres de vibration rotation. Leurs conclusions concordent parfaitement avec les nôtres à propos de l'attribution des raies. Cependant, pour la conversion de spin nucléaire que nous avons mise en évidence, un calcul des intensités relatives des raies de vibration rotation les conduit à supposer qu'elle n'existe pas.

B) RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - MATRICES DE GAZ RARE

Des études spectroscopiques à basse température, il ressort quelques règles générales importantes concernant le comportement des absorptions infrarouges de molécules piégées en matrice :

- les raies appartenant à l'espèce isolée, ou monomère, présentent des variations d'intensité reversibles avec la température. Ces raies, pour une même quantité de soluté déposé, sont les plus intenses à dilutions moyennes (M/R de 500 à 1000). En effet, à plus grande dilution, les impuretés contenues dans le mélange gazeux (l'eau, en particulier) ne sont plus en concentration négligeable par rapport au soluté et des raies parasites peuvent apparaître. Des vitesses de dépôt moyennes sont conseillées ($\sim$50 mmol/h) : à des vitesses très lentes, des impuretés atmosphériques, N_2, CO_2 et surtout H_2O peuvent s'introduire en quantité non négligeable dans l'échantillon gazeux.

- les absorptions dues aux espèces associées, ou polymères, croissent irréversiblement lors d'un recuit. Elles sont aussi plus intenses quand la température de dépôt est plus élevée et, en général, dans tous les cas où la diffusion du soluté dans la matrice devient plus aisée. Une augmentation de la vitesse de dépôt, à pression et température constantes, par exemple, correspond à une augmentation des polymères : le jet gazeux effectue sur la surface froide une sorte de recuit permanent à une température d'autant plus élevée que la vitesse de dépôt est plus grande.

- les absorptions parasites dues aux impuretés sont les plus importantes pour des échantillons très dilués déposés lentement, sur une fenêtre assez chaude pour permettre la diffusion des espèces dans le réseau formé par la matrice [66-a]. Un "double dopage", c'est-à-dire l'introduction dans le mélange gazeux d'un second soluté, H_2O, CO_2, ou N_2 peut permettre l' identification de certaines raies parasites.

- il est possible d'attribuer des raies à une même espèce piégée lorsque le rapport de leurs intensités se conserve pour des échantillons effectués dans des conditions différentes.

Ces grands principes rendent plus aisée l'analyse des raies observées dans le spectre.

I.a - Matrice d'argon (66-b)

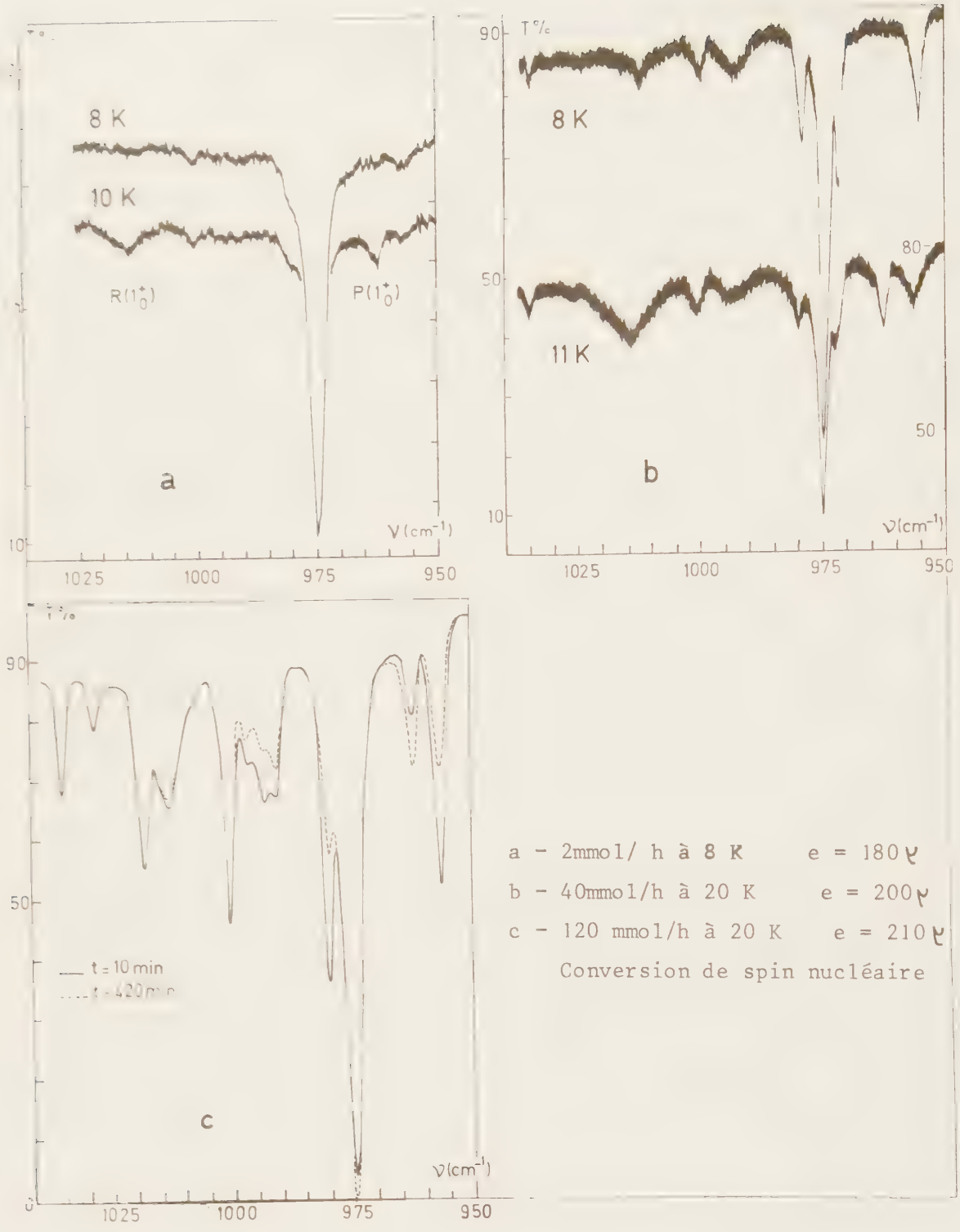
Spectres d'absorption dans la région ν_2

Nous présentons tout d'abord les spectres obtenus pour différentes conditions d'expérience.

Un dépôt lent (2 mmol/h, de dilution M/R = 1000, effectué à froid (8 K), d'épaisseur moyenne (180 μ), présente une raie assez large ($\Delta\nu_{1/2}$ = 2,6 cm^{-1}) situé à 974,4 cm^{-1}. Dans un réchauffement vers 10 K, deux raies de faible intensité apparaissent à 961,4 et 1013,8 cm^{-1}, qui disparaissent au refroidissement (figure II.1.a). Une raie faible, à 998,8 cm^{-1} ne change pas dans cette opération.

Un dépôt plus rapide (40 mmol/h) de même épaisseur, effectué à 20 K présente, à froid et dans un réchauffement, les mêmes caractéristiques que le précédent. Cependant, la raie à 974,4 cm^{-1} est plus fine ($\Delta\nu_{1/2} < 2$ cm^{-1}) et le spectre présente en outre une raie fine à 972,2 cm^{-1} et deux raies à 955, 7 cm^{-1} et 979,4 cm^{-1}, qui s'élargissent réversiblement au cours d'un réchauffement. En plus de la raie à 998,8 cm^{-1}, plus intense ici, une autre raie à 1035 cm^{-1} semble indépendante de la température (figure II.1.b).

Si nous effectuons un dépôt très rapide à cette même dilution (M/R = 1000), d'épaisseur 300 μ, le spectre présente une structure plus complexe (figure II.2). Des raies nouvelles apparaissent à 990, 993, 996,2; 1012,2, 1028 et 1035 cm^{-1}. Le comportement de ce spectre en fonction du



a - 2mmol/ h à 8 K e = 180 μ

b - 40mmol/h à 20 K e = 200 μ

c - 120 mmol/h à 20 K e = 210 μ

Conversion de spin nucléaire

Figure II . 1 - Matrice d'argon M/ R = 1000

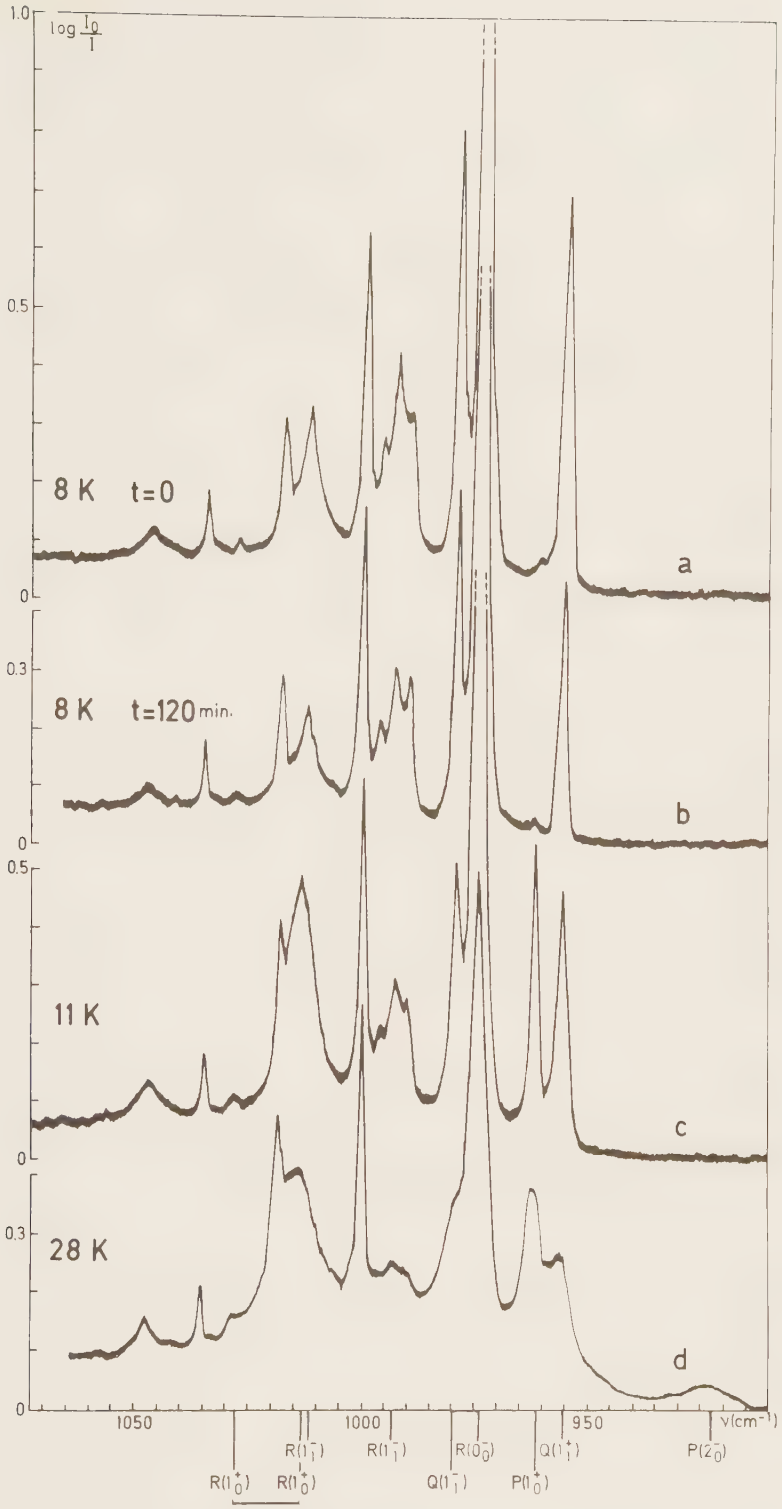


Figure II. 3 - Matrice d'argon M/ R = 750 Dépôt: 50 mmol/h à 20 K
e = 200 µ

a - b Variation du spectre au cours du temps

c - d " dans un réchauffement

temps semble particulièrement intéressant :

- les raies à 955,7, 979,4, 993 et 1012,2 cm^{-1} diminuent ;
- les raies à 961,4 et 974,4 cm^{-1} augmentent.

La figure II.3 présente le comportement en fonction du temps (figure II.3 a,b) et en fonction de la température (figure II.3 c,d) du spectre d'un échantillon épais (1,1 mm) de dilution M/R = 750, déposé à 20 K à une vitesse de 30 mmol/h. En plus des caractéristiques précitées la raie à 1012,2 cm^{-1} croît avec la température et son maximum est déplacé vers 1013,8 cm^{-1}. Si la température croît encore, une raie large apparait à 922,cm^{-1} et les raies à 955,7, 974,4, 990, 993, 996,2 et 1013 cm^{-1} commencent à décroître. Ces variations en fonction de la température sont réversibles.

Les raies à 955,7 et 979,4 semblent posséder une structure fine. En effet, nous mettons en évidence pour ces absorptions, des structures de triplets (figure II.4)

- 954,6, 955,7 et 957,1 cm^{-1}
- 978,4, 979,4 et 980,8 cm^{-1}.

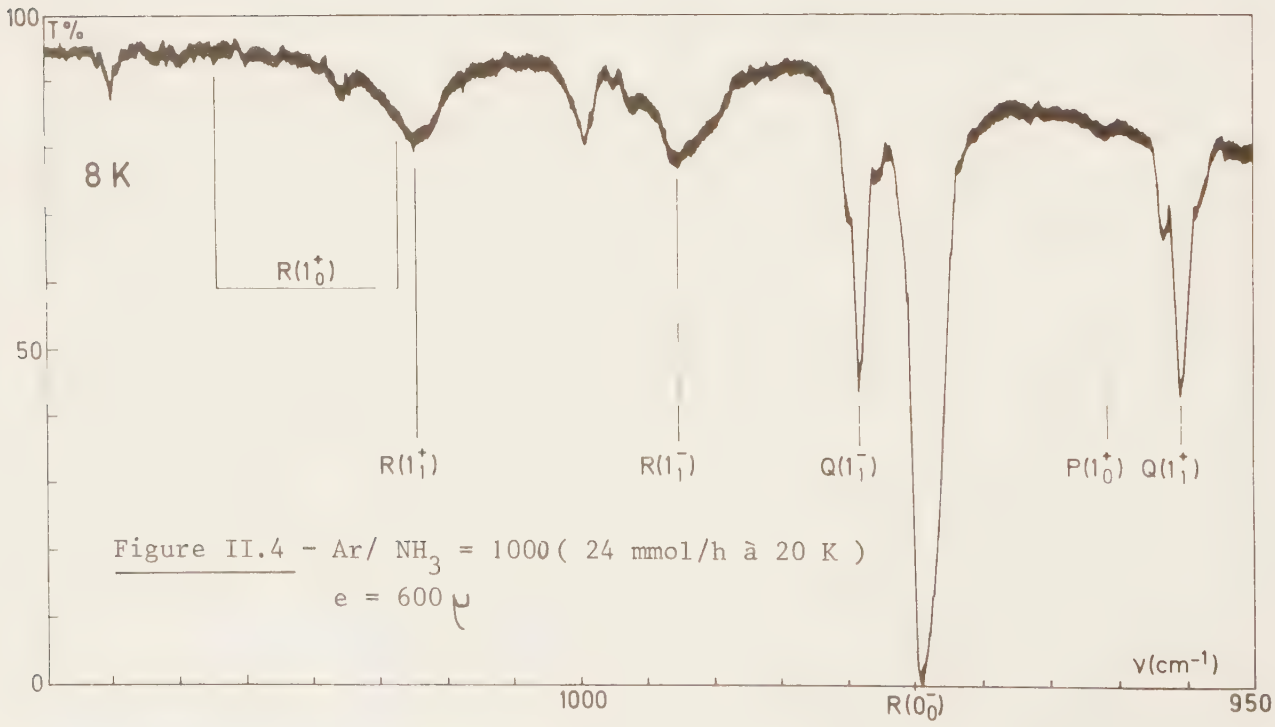


Figure II.4 - Ar/ NH_3 = 1000 (24 mmol/h à 20 K)
e = 600 µ

Cette structure de triplet n'est pas liée à la présence dans certains cas, d'une raie fine à 972,2 cm^{-1} (figure II.4). De même cette raie à 972,2 cm^{-1} et l'absorption à 974,4 cm^{-1} ne semblent pas liées ; malgré le comportement semblable avec la température, leurs intensités ne sont pas constantes d'un échantillon à un autre.

Les études en fonction de la concentration et des recuits mettent en évidence un certain nombre de raies appartenant à des espèces associées (figure II.5) :

- un dépôt rapide (70 mmol/h) effectué à 20 K, de dilution M/R = 200, présente des absorptions importantes à 990, 998,8, 1018, 1047,5 et 1058 cm^{-1} (figure II.5 a) ;
- un dépôt de M/R=100, 10 mmol/h à 8 K , met en évidence le fait que la structure observée à 990 cm^{-1} n'est pas un polymère (figure II.5 b). Au contraire, les absorptions à 998,8 et 1018 cm^{-1} qui croissent irréversiblement lors d'un recuit vers 25 K et la raie à 1047,5 qui apparait alors, sont dues à des espèces associées. A 27 K, lorsque l'échantillon commence à s'évaporer, la diffusion des molécules dans la matrice devient aisée et les raies correspondant à des espèces de plus haut degré d'association à 1018 et 1047,5 cm^{-1} croissent nettement, relativement aux absorptions à 998,8 et 974,4 cm^{-1} ;
- un échantillon de dilution M/R = 50 (figure II.5 c) après recuit à 31 K avec début d'évaporation confirme cette croissance des raies à 1018 et 1047,5 cm^{-1} relativement à celles situées à 998,8 et 1000 cm^{-1}.

Néanmoins, nous pouvons observer (figure II.5 d) même pour une dilution M/R = 50, où les raies sont très élargies, la croissance reversible avec la température d'une raie à 961,4 cm^{-1} et la décroissance, reversible aussi, avec la température de la raie à 974,4 cm^{-1}.

La table II.1 résume les observations précédentes, indique les largeurs à mi-hauteur observées pour des dépôts effectués à 20 K. L'attribution de la plupart des raies est alors possible.

Des mesures de fréquence, en fonction de la température mettent en évidence un très faible déplacement (table II.2).

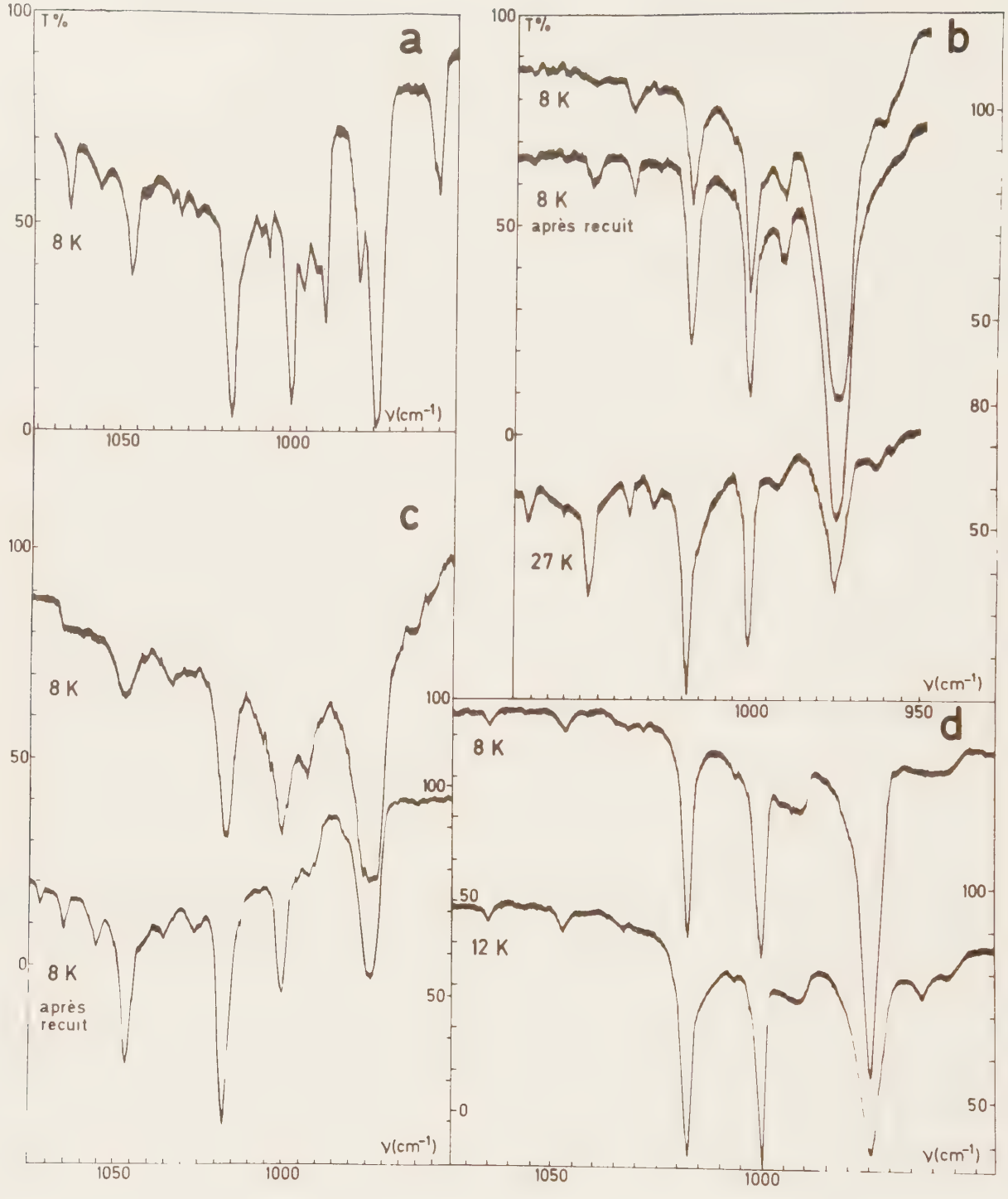


Figure II. 5 - Matrice d'argon. Variation du spectre avec la concentration

a - M/ R = 200 Dépôt: 70 mmol/h à 20 K

b - M/ R = 100 10 mmol/h à 8 K

c - M/ R = 500 50 mmol/h à 8 K . Recuit

d - M/ R = 50 50 mmol/h à 20 K Recuit

Table II.1 - Fréquences d'absorption observées pour NH_3 piégé dans une matrice d'argon (cm^{-1})

Fréquence	Attribution	$\Delta\nu 1/2$ cm^{-1}	f(temps)	f(T) Reversiblement	Recuit Irréversiblement
922	Monomère	9 (27K)		↗	
954,6 955,7 957,1	Monomère	1,1 (8K)	↘	↘	
961,4	Monomère	1,6 (15K)		↗	
974,4	Monomère	1,1 (8K)	↗	↘	
972,2	Espèce NH_3-N_2			↘	
978,4 979,4 980,8	Monomère	1,1 (8K)	↘	↘	
990	Monomère*			↘	
993	Monomère		↘	↘	
996,2	espèce NH_3-CO_2			↘	
998,8	Dimère	2			↗
1007	Polymère				↗
1012,2	Monomère	4	↘	} ↗	
1013,8	Monomère				
1018	Trimère $(NH_3)_3$				↗
1028	Polymère				↗
1035	espèce NH_3-H_2O	1,2			
1047,5	Polymère	4			↗
1058	Solide pur	7,5			

* absorption correspondant à des molécules d'ammoniac isolées dans des sites sans doute perturbés, au niveau de défauts d'empilement ou de surface.

Table II.2 - Variation de fréquence avec la température, dans l'argon.

T(K)	8	15	23
ν cm^{-1}	974,4	974,3	974,2

Nous avons porté sur la figure II.6, les élargissements observés dans le réchauffement d'un échantillon de dilution 1000, pour les fréquences 974,4, 961,4 et 955,7 cm^{-1}.

Il est important aussi de remarquer l'influence de la concentration sur la largeur de la raie à 974,4 cm^{-1} pour des dépôts effectués à 20 K (figure II.7).

Double dopage (figure II.8)

Afin d'identifier les raies parasites pouvant provenir d'impuretés atmosphériques, nous avons effectué des échantillons dans l'argon contenant, outre NH_3, l'une des molécules suivantes, H_2O, N_2, CO_2 ou O_2.

L'impureté présente dans tous les échantillons, en plus ou en moins grande concentration, est l'eau. Un dopage avec H_2O (figure II.8 c) permet d'attribuer la raie à 1035 cm^{-1} ($\Delta\nu_{1/2}$ = 1,5 cm^{-1}), qui croît irréversiblement dans un recuit, à l'espèce NH_3-H_2O.

L'azote étant en concentration élevée dans l'échantillon dont le spectre est présenté sur la figure II.8 a, la structure observée est très perturbée. Néanmoins, la présence d'une raie fine à 972 cm^{-1}, dont la largeur varie avec la température permet d'attribuer la raie située à 972,2 cm^{-1} dans les échantillons simples à l'espèce NH_3-N_2.

La présence de CO_2 dans l'échantillon semble induire une raie nouvelle à 996,6 cm^{-1} ($\Delta\nu_{1/2}$ = 1,5 cm^{-1}) (figure II.8 b), raie qui reste inchangée dans une variation de température. La raie située à 996,2 cm^{-1} dans

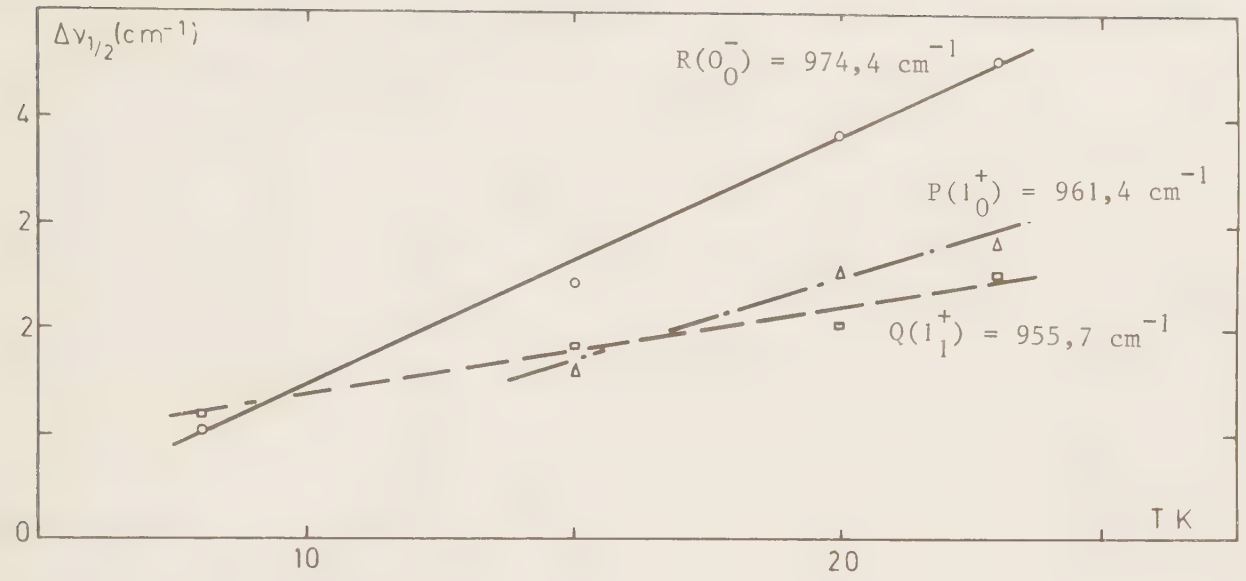


Figure II. 6 - Matrice d'argon
Elargissement des raies $R(0_0^-)$, $Q(1_1^+)$ et $P(1_0^+)$ avec T

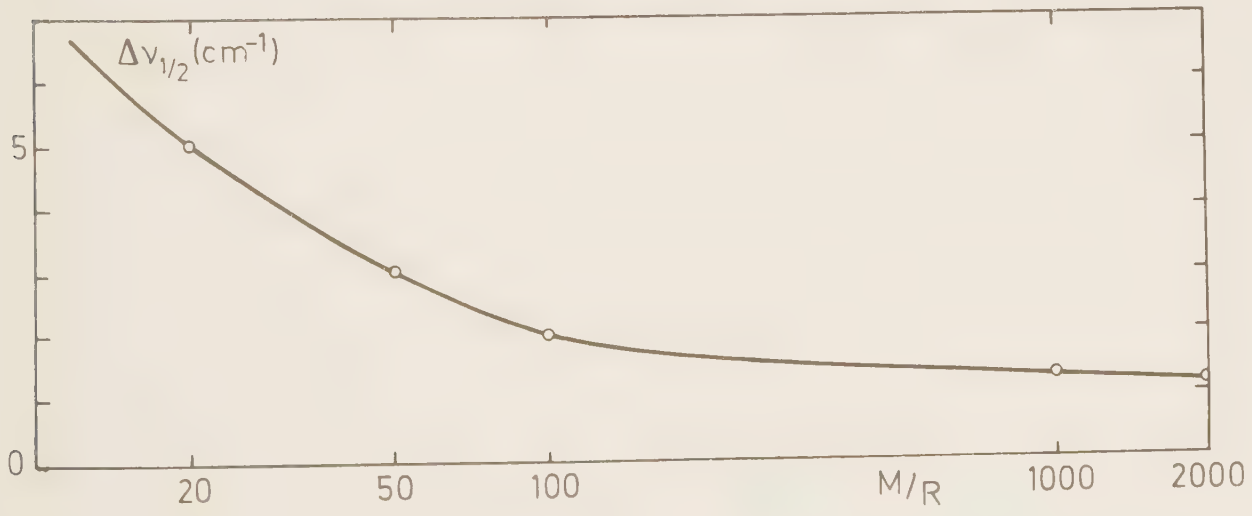


Figure II. 7 - Matrice d'argon
Largeur de la raie fondamentale $R(0_0^-)$ en fonction de M/ R
pour des dépôts effectués à 20 K

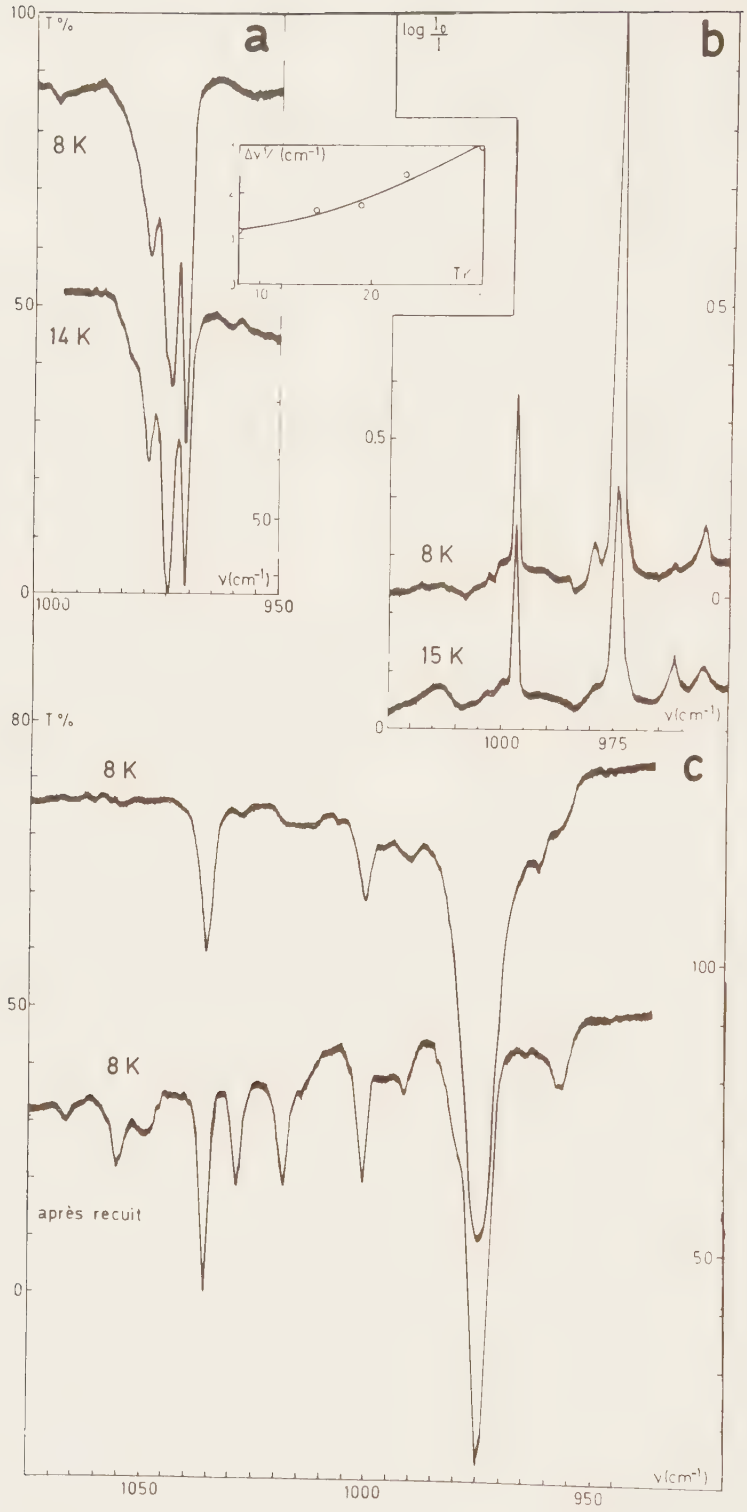


Figure II. 8 - Matrice d'argon. Doubles dopages

a - Ar/ NH_3/ N_2 = 500/ 1/ 10
Elargissement de la raie à 972,2 cm^{-1} avec T

b - Ar/ CO_2/NH_3 = 500/ 1/ 1

c - Ar/ H_2O/ NH_3 = 250/ 1/ 1

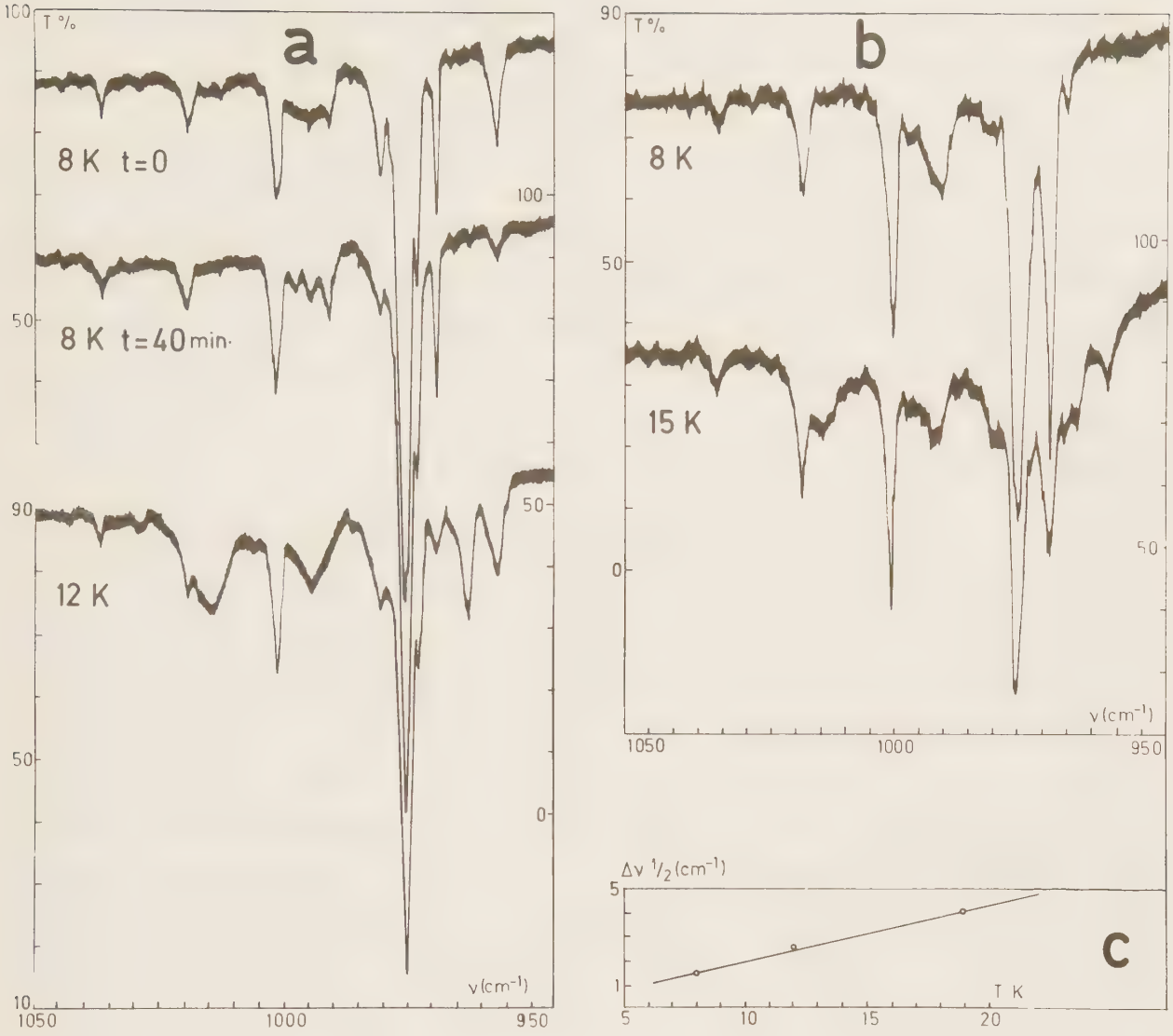


Figure II. 9 - Matrice d'argon. Double dopage à l'oxygène

a - Ar/ O_2/ NH_3 = 500/ 5/ 1
b - 500/ 20/ 1
c - Elargissement de la raie de dopage avec T

le spectre d'un échantillon non dopé peut donc correspondre à cette espèce NH_3-CO_2. En effet, dans presque tous les échantillons nous retrouvons les autres impuretés atmosphériques, N_2 et H_2O.

Quant à l'oxygène, sa présence dans l'échantillon provoque la raie à 968,1 cm^{-1} ($\Delta\nu_{1/2} \sim 1,5$ cm^{-1}) qui s'élargit dans un réchauffement (figure II.9 a et c). De plus, les variations d'intensité observées en fonction du temps semblent beaucoup plus rapides (figure II.9 a). Même, à une concentration suffisamment élevée $NH_3/O_2/Ar$ = 1/20/500 par exemple, les raies qui diminuent en fonction du temps ne sont plus observées (figure II.9 b).

Attributions (table II.1, p. 57)

En conclusion, il semble logique d'attribuer les raies à 922, 955,7, 961,4, 974,4, 979,4, 993, 1012,2 et 1013,8 cm^{-1} à la molécule NH_3 isolée dans la matrice, en site substitutionnel. En effet, il semble très improbable que la molécule d'ammoniac, de par ses dimensions, puisse se loger dans un site interstiel (chapitre I).

La raie à 990 cm^{-1} semble aussi due au monomère, mais son intensité varie suivant les conditions dans lesquelles sont effectués les échantillons; elle correspond probablement à des molécules d'ammoniac isolées dans un site perturbé, site proche d'un défaut cristallin ou site de surface.

La raie à 972,2 cm^{-1} est sans doute due à la présence d'azote dans certains échantillons et correspond à l'espèce NH_3-N_2.

Quant à l'espèce NH_3-H_2O, elle présente une absorption à 1035 cm^{-1}.

Les premiers polymères de NH_3 ont pu être identifiés : la raie à 998,8 cm^{-1} est le dimère ; à 1018 cm^{-1} on observe le trimère, et, à mesure que le degré de polymérisation augmente, la fréquence se rapproche de celle du solide pur à 1058 cm^{-1} (chapitre I).

Les variations d'intensité reversibles avec la température et l'apparition de raies nouvelles dans un réchauffement, laissent supposer un mouvement de rotation de la molécule NH_3 dans la matrice. Des études

précédentes d'absorption UV [8] ou de spectroscopie infrarouge [7] avaient déjà permis de conclure à la rotation de NH_3 en matrice d'argon. Cependant, dans ces dernières études [7], de nombreuses erreurs d'attribution apparaissent dans les raies dues au monomère.

D'autre part, la variation lente d'intensité des raies à 955,7 et 979,4 cm^{-1}, en fonction du temps conduit à supposer une dépopulation lente d'un niveau de vibration-rotation qui pourrait s'expliquer par une conversion de spin nucléaire lente à 8 K, contrairement à ce qui a été observé en absorption UV [8].

Considérons le schéma de niveaux du gaz (page 14). En supposant que le passage de l'espèce E à l'espèce A_2 est rapide à 8K, nous devrions observer une une seule absorption correspondant à la raie $R(0_0^-)$, le niveau K = 0, J=0 étant seul peuplé de façon appréciable à 8 K. Cela correspond bien au spectre d'un dépôt lent et froid (figure II.1 a). Lorsque la température croît, la population du niveau J = 1 croît et les raies $P(1_0^+), R(1_0^+)$ ainsi que $Q(1_1^\pm)$ et $R(1_1^\pm)$ doivent apparaître. Or nous n'observons que deux absorptions nouvelles. Etudions maintenant les spectres des figures II.1 b et II.3 correspondant à des dépôts plus rapides. Ils présentent quatre nouvelles raies à 955,7, 979,4 , 993 et 1012,2 cm^{-1} qui décroîssent lentement en fonction du temps. La seule explication possible est le passage lent des molécules de l'espèce E à l'espèce A_2. En effet, dans un dépôt lent (plusieurs heures), la conversion de spin nucléaire s'effectue pendant le dépôt, et seul le niveau K = 0, J = 0 est peuplé de façon appréciable (figure II.1 a). Dans un dépôt rapide, au contraire, la trempe brutale de la température ambiante à 8 K, subie par les molécules d'ammoniac, les "fige" dans l'un ou l'autre des deux états fondamentaux :

type A_2 K = J = 0
type E K = J = 1

La conversion s'effectue ensuite lentement de l'état K = J = 1 à l'état K = J = 0.

Dans un réchauffement, le niveau K = J = 1 se comporte donc comme un niveau fondamental et les absorptions qui en sont issues décroissent en intensité, ce qui est bien observé sur la figure II.1 b).

La présence de quatre raies issues de niveau J = K = 1 ne peut s'expliquer que par l'existence, dans la matrice, d'un dédoublement d'inversion analogue à celui qui est observé dans le gaz : les raies $Q(1^{\pm}_1)$ sont à 955,7 et 979,4 cm^{-1} et les raies $R(1^{\pm}_1)$ à 993 et 1012,2 cm^{-1}.

Les raies qui croissent dans un réchauffement sont les raies P : $P(1^+_0)$ à 961,4 cm^{-1}

$P(2^-_0)$ à 922 cm^{-1} (figure II.3 d)

la raie $R(1^+_0)$ à 1013,8 cm^{-1}

Ces résultats sont résumés dans la table II.3.

Fréquence (cm^{-1})	Attribution
922	$P(2^-_0)$
955,7	$Q(1^+_1)$
961,4	$P(1^+_0)$
974,4	$R(0^-_0)$
979,4	$Q(1^-_1)$
993	$R(1^+_1)$
1012,2	$R(1^-_1)$
1013,8	$R(1^+_0)$

Table II.3 - Absorptions de vibration rotation de NH_3 en matrice d'argon dans la région ν_2.

Donc, dans la matrice d'argon, il y a rotation et inversion de la molécule d'ammoniac et le diagramme de niveaux de vibration rotation est peu perturbé par rapport à celui du gaz. Les études de Pullin et coll. [67] ont d'ailleurs confirmé ces résultats.

De plus, à 8 K nous avons montré que la conversion de spin nucléaire est lente (quelques heures). Le fait qu'une conversion rapide (quelques

minutes) ait été observée à 4,2 K en absorption UV [8] n'est pas en contradiction avec notre conclusion. En effet, il est fort probable que la température de l'échantillon soit nettement supérieure à 4,2 K (et à 8 K) et que la conversion (comme nous l'expliquerons plus loin) soit alors plus rapide. Nous avons remarqué que la présence d'oxygène catalyse cette conversion (figure II.9).

I.b - Matrices de krypton et de xénon

Les spectres observés pour NH_3 piégé dans des matrices de krypton ou de xénon sont très semblables à ceux observés dans l'argon. Nous en donnerons seulement quelques exemples.

Krypton (figure II.10)

Un dépôt lent (7 mmol/h) effectué à 25 K, de dilution 2000, présente un spectre (figure II.10 a) semblable au spectre observé dans l'argon (fig. II.1b,p52). Dans un dépôt rapide (30 mmol/h), et épais (1,4 mm), de dilution M/R = 500 (figure II.10 b), les variations d'intensité en fonction du temps ainsi qu'au cours d'un réchauffement confirment cette similitude avec les phénomènes observés en matrice d'argon. Une raie, qui apparaît dans un réchauffement à 1020,5 cm^{-1} semble liée à la raie à 1008 cm^{-1}.

A 963,5 cm^{-1}, dans certains spectres, une raie faible apparaît, et disparaît au premier recuit. Elle correspond probablement à une molécule piégée dans un site instable du cristal.

La table II.4 résume les phénomènes observés et indique les attributions.

Xénon (figure II.11)

Les expériences effectuées dans le Xénon sont peu nombreuses ; nous avons été limitée par le prix élevé de ce gaz. De plus, les échantillons, même déposés à 40 K sont très diffusants en infrarouge. D'autre part, la

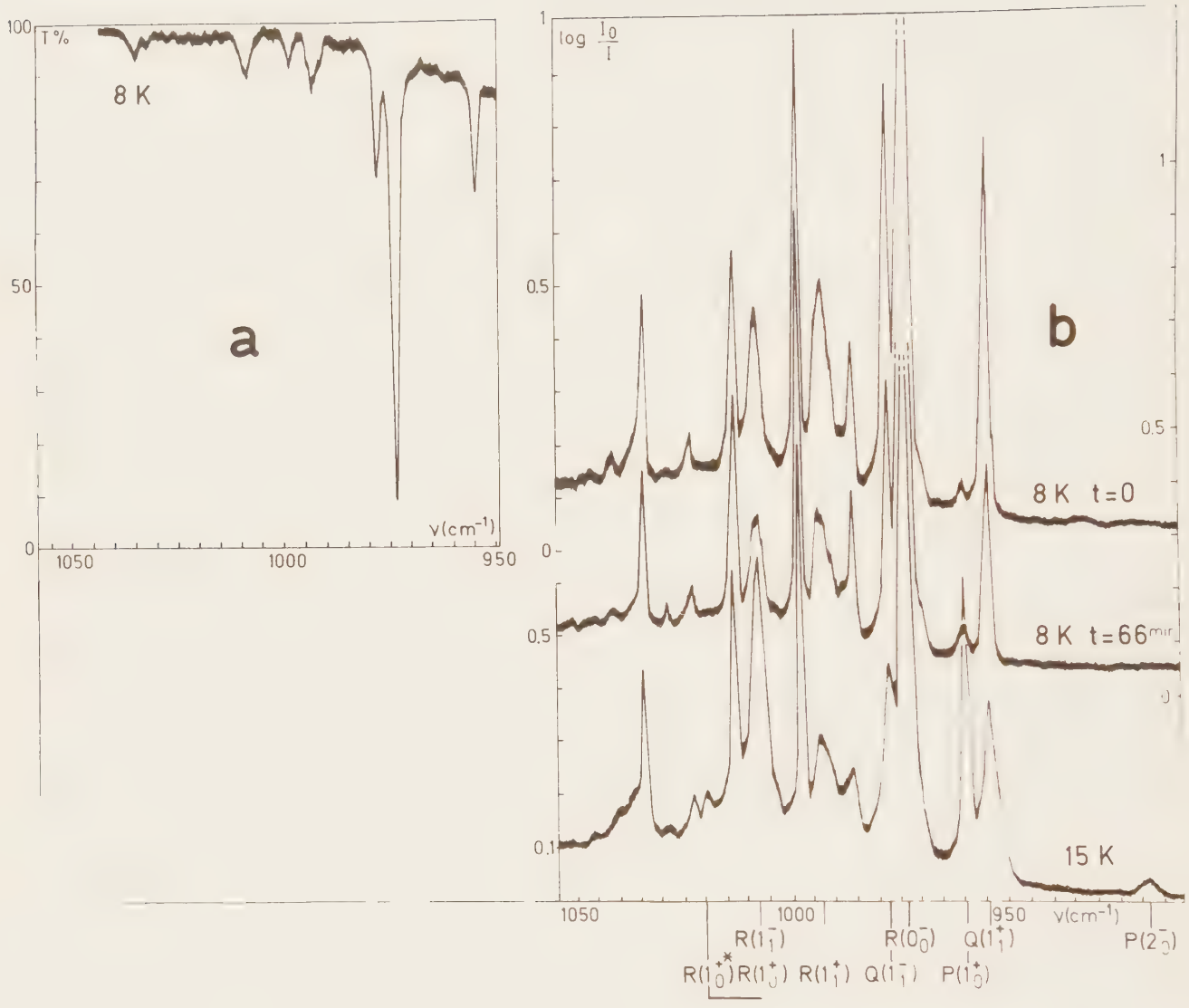


Figure II. 10 - Matrice de krypton

a - M/ R = 2000 Dépôt: 7mmol/h à 25 K
e = 200 μ

b - M/ R = 500 Dépôt: 30 mmol/h à 25 K
e = 1,4 mm

Table II.4 - Fréquence d'absorption de NH_3 en matrice de krypton

ν cm^{-1}	Attribution	$\Delta\nu_{1/2}$ cm^{-1}	f(Temps)	f(T)
923	$P(2_0^-)$	7 (24K)		↗
954,5	$Q(1_1^-)$	1,5	↘	↘
960	$P(1_0^+)$	1,6 (15K)		↗
963,5	site instable			↘
973,5	$R(0_0^-)$	1,1	↗	↘
977,5	$Q(1_1^-)$	1,5	↘	↘
986	autre site	1,5		↘
992,5	$R(1_1^+)$	3	→	↘
998	NH_3-NH_3	1,2		
1008	$R(1_1^-)$ / $R(1_0^+)$	3	↘	↗
1013,5	$(NH_3)_3$ probable	2		
1020,5	$R(1_0^+)$			→
1025	Polymère	2		
1034,5	NH_3-H_2O	1,5		
1042	Polymère			

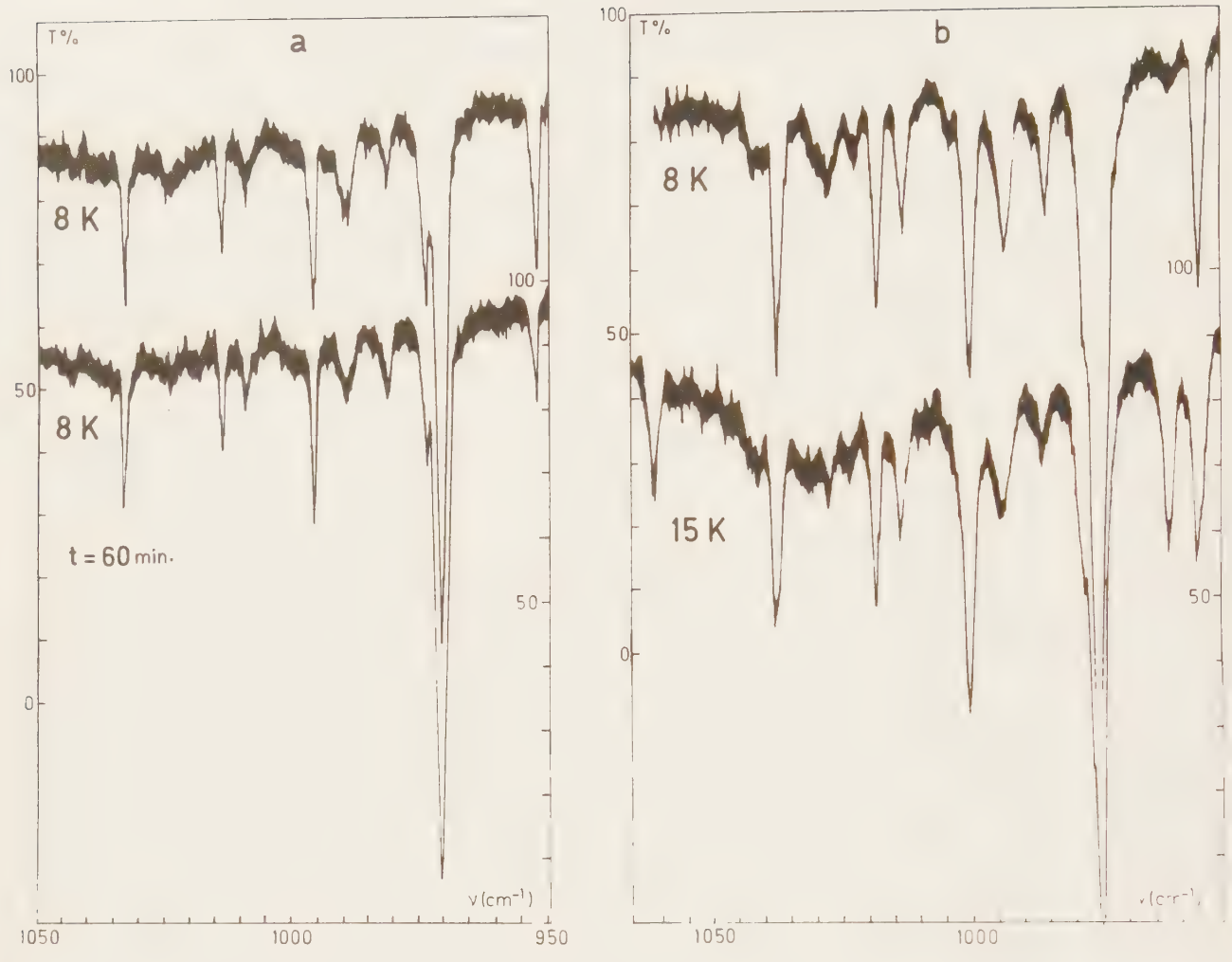


Figure II. 11 - Matrice de xénon

a - M/ R = 500 Dépôt: 22mmol/h à 30 K
e = 450 µ

b - M/ R = 500 Dépôt: 10 mmol/h à 30 K
e = 1,4 mm

Table II.5 - Fréquences d'absorption de NH_3 en matrice de xénon

$\nu_{cm^{-1}}$	Attribution	$\Delta\nu_{1/2}$	f(Temps)	f(T)
922,5	$P(2_0^-)$	6 (27K)		↗
952,5	$Q(1_1^+)$	1,7	↘	↘
957,5	$P(1_0^+)$	2 (12K)		↗
971	$R(0_0^-)$	1,5	↗	↘
974,5	$Q(1_1^-)$	2	↘	↘
981,5	autre site			↘
989	$R(1_1^+)$		↘	
996	NH_3-NH_3	1,5		
998	$R(1_0^+)$			↗
1001	Polymère			
1009	Polymère	2,5		
1013,5	Polymère	1,4		
1018,5	Polymère	2		
1023,5	$R(1_1^-)$	4	↘	↘
1028	$R(1_0^+)$			↗
1033,5	NH_3-H_2O	1,5		
1058	Solide pur			

maille du réseau étant plus grande, la diffusion des molécules d'ammoniac à travers le réseau devient aisée et les polymères sont présents en concentration importante.

De même que dans les autres gaz rares, la variation de la structure du spectre avec le temps (figure II.11 a) et avec la température (figure II.11 b) permet l'attribution des raies de vibration rotation du monomère. La table II.5 précise les fréquences observées et leurs attributions.

Dans les matrices de krypton et de xénon, il y a donc, de même que dans l'argon, une rotation et une inversion de la molécule NH_3 dans sa cage. La conversion de spin nucléaire est lente et aisément observable.

I.c - Matrice de néon (66a)

Les spectres observés sont plus complexes. La principale raison est la présence de polymères. En effet, la température de dépôt (8K) n'est pas assez basse pour assurer une rigidité suffisante de la matrice dont la température de sublimation est 11 K (voir chapitre 1). Il est donc nécessaire d'effectuer des dépôts lents et dilués (12 mmol/h et M/R = 2000 pour la figure II.12 a). Même dans ce cas la structure n'est pas semblable à celle qui est observée dans les autres gaz rares. En particulier, deux raies situées à 961 et 968,5 cm^{-1} ont un comportement de raies fondamentales. Pour une étude de conversion de spin nucléaire, il est nécessaire d'effectuer une dépôt rapide, ou de recuire l'échantillon jusqu'à une température où la conversion, rapide, permet un repeuplement thermique du niveau K = J = 1, ce qui n'est pas possible pour le néon. Nous sommes donc amenée à faire des dépôts relativement rapides : 90 mmol/h, (figure II.12 b). La conversion est alors nettement visible : les raies à 942,5, 950, 977 et 987,5 décroissent en fonction du temps tandis que la raie à 961 et le doublet à 966,5, 968,5 semblent augmenter d'intensité. Dans un réchauffement léger de l'échantillon, une raie apparaît réversiblement à 955 cm^{-1} (figure II.12 c).

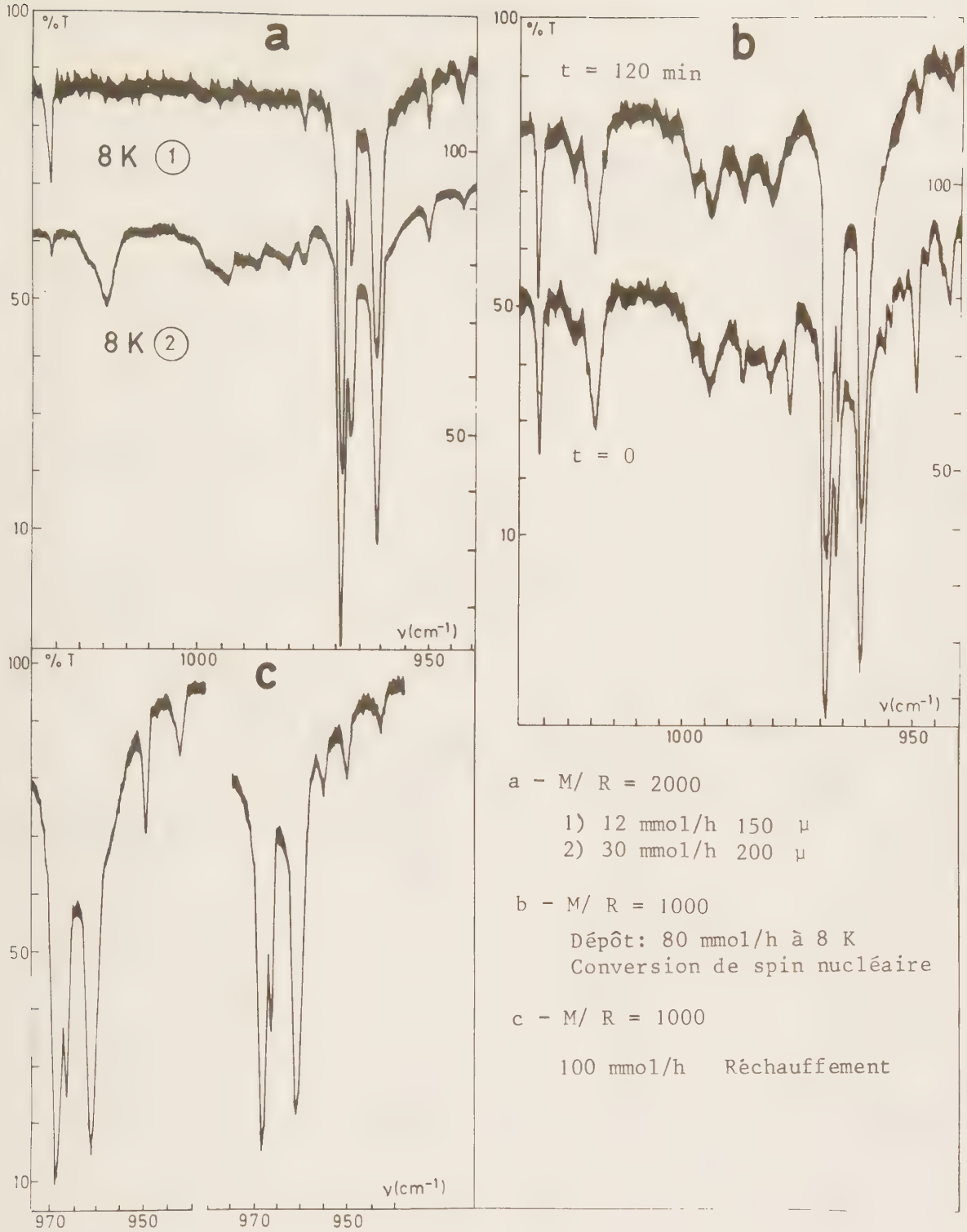


Figure II. 12 - Matrice de néon

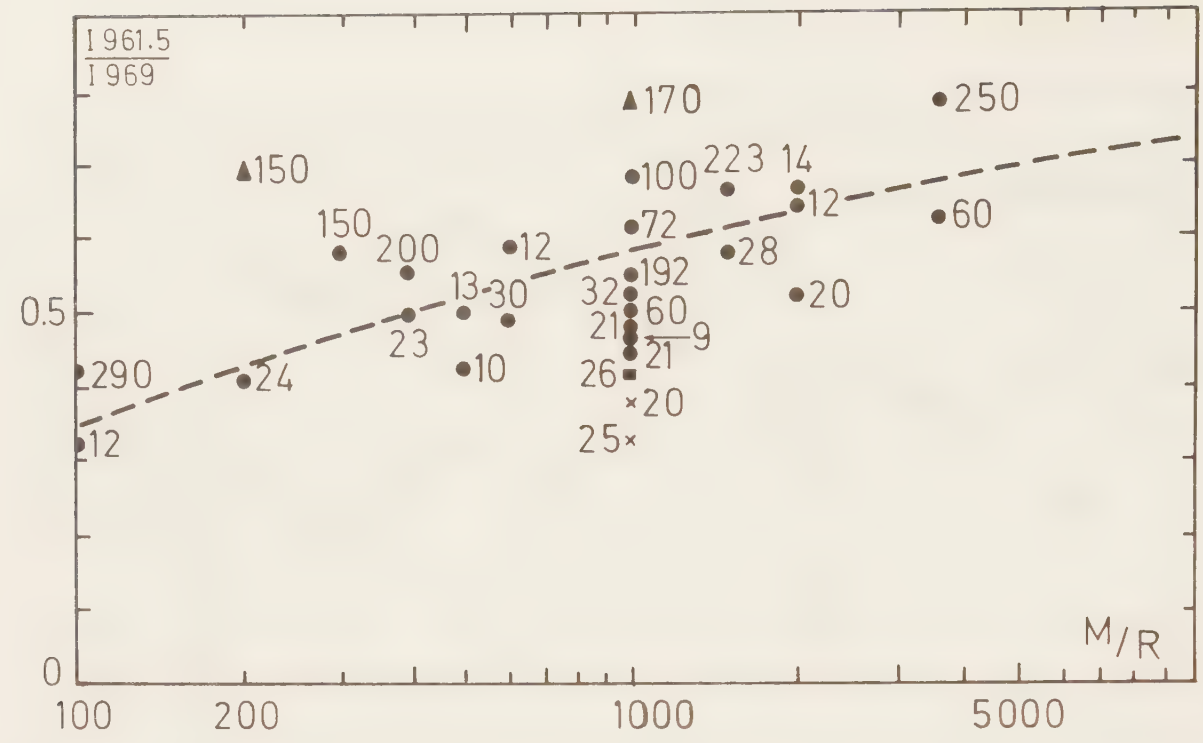


Figure II. 13 - Intensités relatives des raies 961,5 et 969 cm^{-1}, dans la matrice de néon. (X représente la vitesse de dépôt mmol/h)

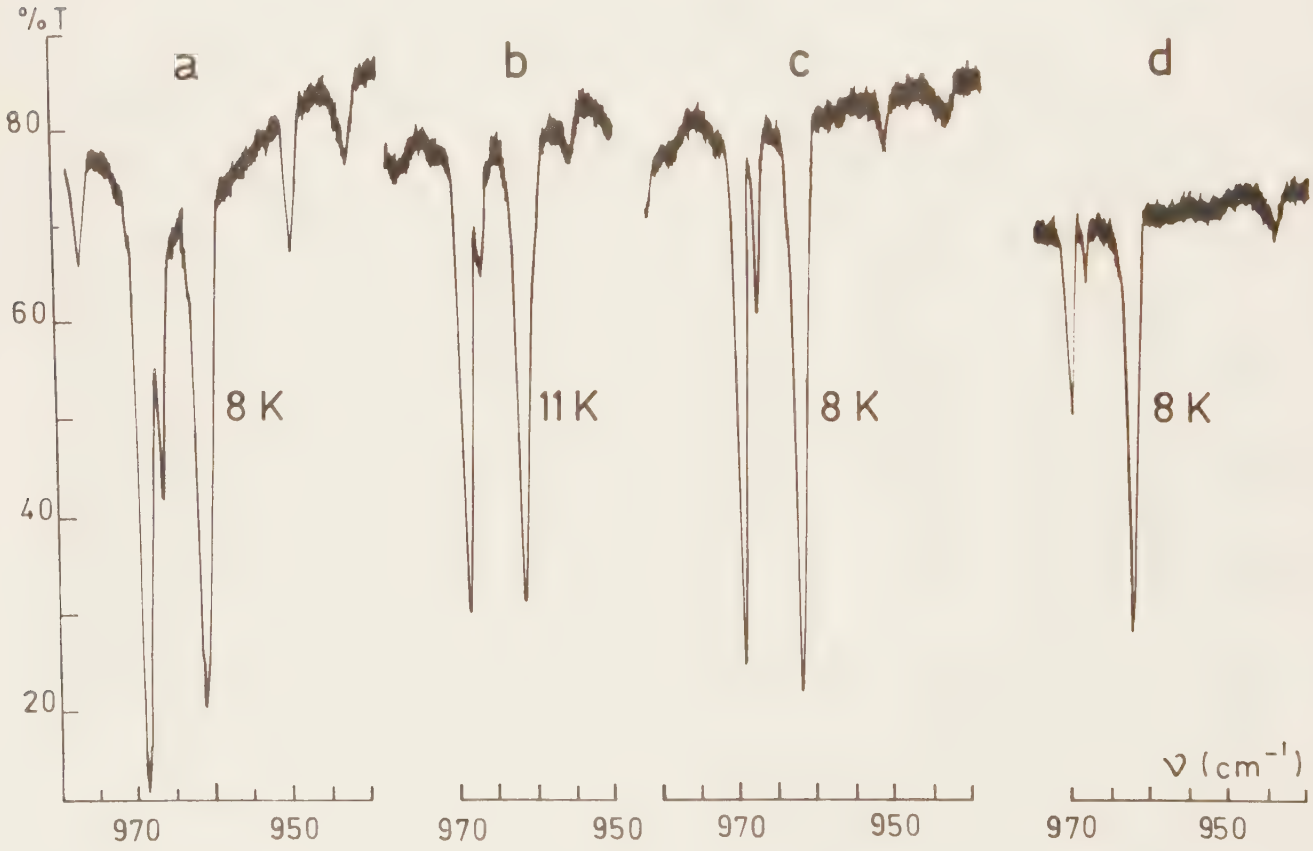


Figure II. 14 - Matrice de néon

M/ R = 1000 Dépôt: 60 mmol/h à 8 K
e = 150 μ

a) 8 K
b) 11 K
c) 8 K, après recuit
d) 8 K, après un second recuit plus important (évaporation partielle du dépôt)

Table II.6 - Fréquences d'absorption de NH_3 en matrice de néon

ν cm^{-1}	Attribution	$\Delta\nu_{1/2}$ cm^{-1}	f(Temps)	f(T)
942,5	$Q(1_1^+)$*	2	↘	
950	$Q(1_1^+)$	1,5	↘	
955	$P(1_0^+)$			↗
961	$R(0_0^-)$*		↗	
966,5	$R(0_0^-)$	1,2	↗	
968,5		1,5		
977	$Q(1_1^-)$	1,5	↘	
981,5	autre site			↘
987,5	$R(1_1^+)$		↘	
989	espèces associées			
994,5				
997,5				
1019	NH_3-NH_3	3,5		
1032	NH_3-H_2O			
1036,5	Polymère			
1050	Polymère			

Afin de savoir si les deux absorptions fondamentales observées à 961 et 968,5 cm^{-1} sont dues à la même catégorie de molécules, nous avons mesuré le rapport de leurs intensités en fonction de la concentration des échantillons. La figure II.13 représente la distribution obtenue pour les différentes expériences. Il semble qu'une augmentation de dilution favorise l'absorption à 961 cm^{-1} au détriment de la raie à 968,5. De plus, nous observons, au cours de recuits successifs avec évaporation partielle de l'échantillon, une augmentation très nette de la raie à 961 cm^{-1} relativement à la raie à 968,5 cm^{-1} (figure II.14). Cette expérience prouve aussi que les absorptions à 942,5 cm^{-1} et 961 cm^{-1} sont incontestablement liées. Nous pouvons alors considérer que les fréquences situées à 950, 966,5, 968,5 et 977 cm^{-1} appartiennent à un même monomère. Notons que des doubles dopages, à l'azote ou à l'oxygène favorisent la raie à 968,5 cm^{-1}.

La table II.6 résume les fréquences observées ainsi que les attributions que nous proposons. Excepté pour la raie de l'espèce associée NH_3-H_2O, mise en évidence avec certitude grâce à un dopage à l'eau et située à 1032 cm^{-1}, le dimère NH_3-NH_3 est très probablement à l'origine du doublet 1019-1024 cm^{-1}. Nous ne nous sommes pas attachée à trouver les origines des structures complexes observées entre 980 et 1060 cm^{-1}.

Nous pouvons donc conclure que l'ammoniac tourne et s'inverse dans le néon, comme dans les autres gaz rares. La conversion de spin nucléaire est plus difficile à observer à cause de la faible intensité des raies Q(1) ; néanmoins, comme dans les autres gaz rares, elle semble lente. Le fait nouveau est la présence de deux systèmes de raies. Cela laisse supposer que les molécules d'ammoniac peuvent être isolées dans deux sites différents, où elles effectuent rotation et inversion.

II - MATRICES MOLECULAIRES

II.a - L'azote

Nous allons suivre l'évolution d'un échantillon de dilution M/R = 500, déposé à 17 K, à une vitesse de 25 mmol/h (figure II.15). Après refroidissement à 8 K, nous observons le spectre A qui n'évolue pas avec le

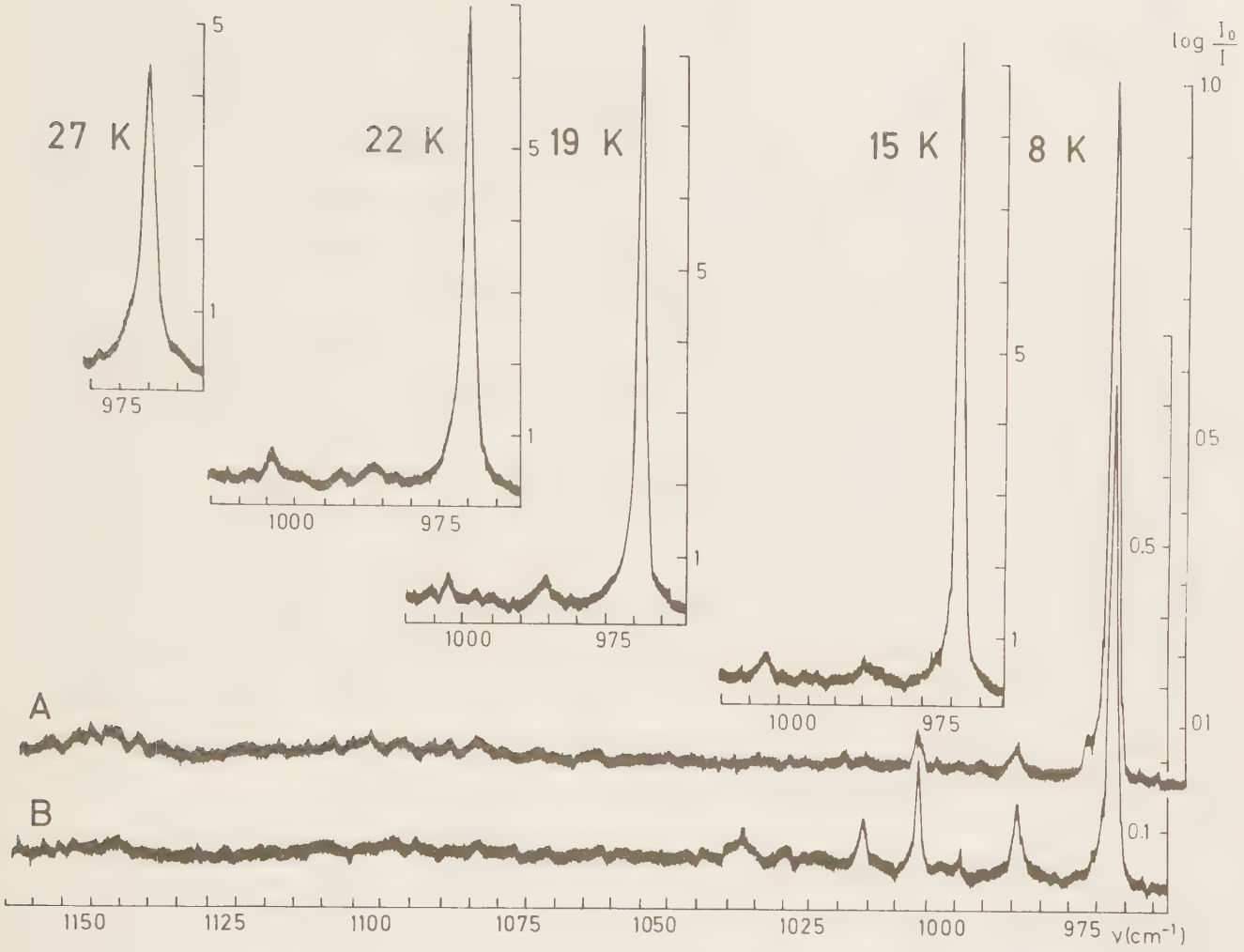


Figure II. 15 - Matrice d'azote

M/ R = 500 Dépôt: 25mmol/h à 17 K
e = 100 Å

A) 8 K
B) après recuit

temps. Il présente une forte absorption à 969,5 cm^{-1} ainsi que deux raies à 986,5 cm^{-1} ($\Delta\nu_{1/2}$ = 2 cm^{-1}) et à 1004 cm^{-1} ($\Delta\nu_{1/2}$ = 2 cm^{-1}). Une absorption faible très large ($\sim$ 10 cm^{-1}) est à peine visible. Au cours d'un réchauffement, la raie à 969,5 cm^{-1} s'élargit légèrement tandis que sa fréquence augmente nettement (figure II.16 a,b). Le recuit se poursuit jusqu'à un début d'évaporation de la matrice ($\sim$ 30 K) et le spectre B (figure II.15) est obtenu après refroidissement. Les raies à 986,5 et 1004 cm^{-1} ont augmenté irréversiblement, tandis que de nouvelles absorptions sont apparues à 1013,5 cm^{-1} ($\Delta\nu_{1/2}$ = 1,5 cm^{-1}) et 1034,5 cm^{-1} ($\Delta\nu_{1/2}$ = 4,5 cm^{-1}). Les absorptions à 969,5 et 1143,5 cm^{-1} ont par contre légèrement diminué. Dans un dépôt épais ($\sim$ 2mm) de dilution 500, l'absorption située à 1143,5 cm^{-1} est plus intense (figure II.17). Son intensité est liée à celle de la raie située à 969,5 cm^{-1} et elle s'élargit lors d'une élévation de température de l'échantillon. Ces deux absorptions sont attribuées au monomère. D'autre part, le rapport des intensités des raies à 986,5 et 1004 cm^{-1} reste voisin de 1 quelles que soient les conditions expérimentales ; nous attribuons ces deux fréquences au dimère. Un dopage à H_2O met en évidence l'espèce NH_3-H_2O située à 1034 cm^{-1}. Quant aux structures qui apparaissent entre la fréquence du dimère et celle du solide, elles correspondent, comme pour les gaz rares, à des polymères.

Les études en fonction de la concentration mettent en évidence un élargissement très net de la raie à 969,5 lorsque la dilution passe de 2000 à 20 ; la raie, dissymétrique, s'élargit du côté des hautes fréquences (figure II.16 c).

Ces résultats sont résumés dans la table II.7.

Table II.7 - Absorptions de NH_3 en matrice d'azote

ν cm^{-1}	Attribution	$\Delta\nu_{1/2}$ cm^{-1}	f(T)
969,5	Monomère	1,5	élargissement
986,5 }	NH_3-NH_3	2	élargissement
1004 }		1,5	
1013	$(NH_3)_3$		
1034	NH_3-H_2O		
1143,5	Monomère	9	élargissement

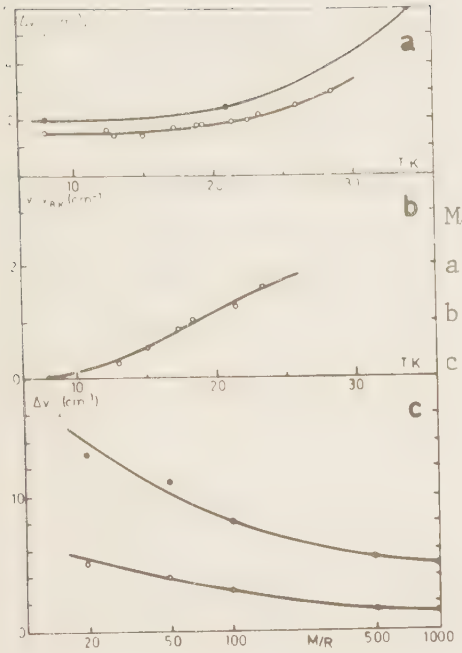


Figure II. 16

Matrice d'azote. Etude de l'absorption à 969,5 cm^{-1}

a - Elargissement dans un réchauffement

b - Variation de la fréquence

c - Elargissement avec la concentration

- ○ largeur à mi-hauteur
- ● largeur du pied

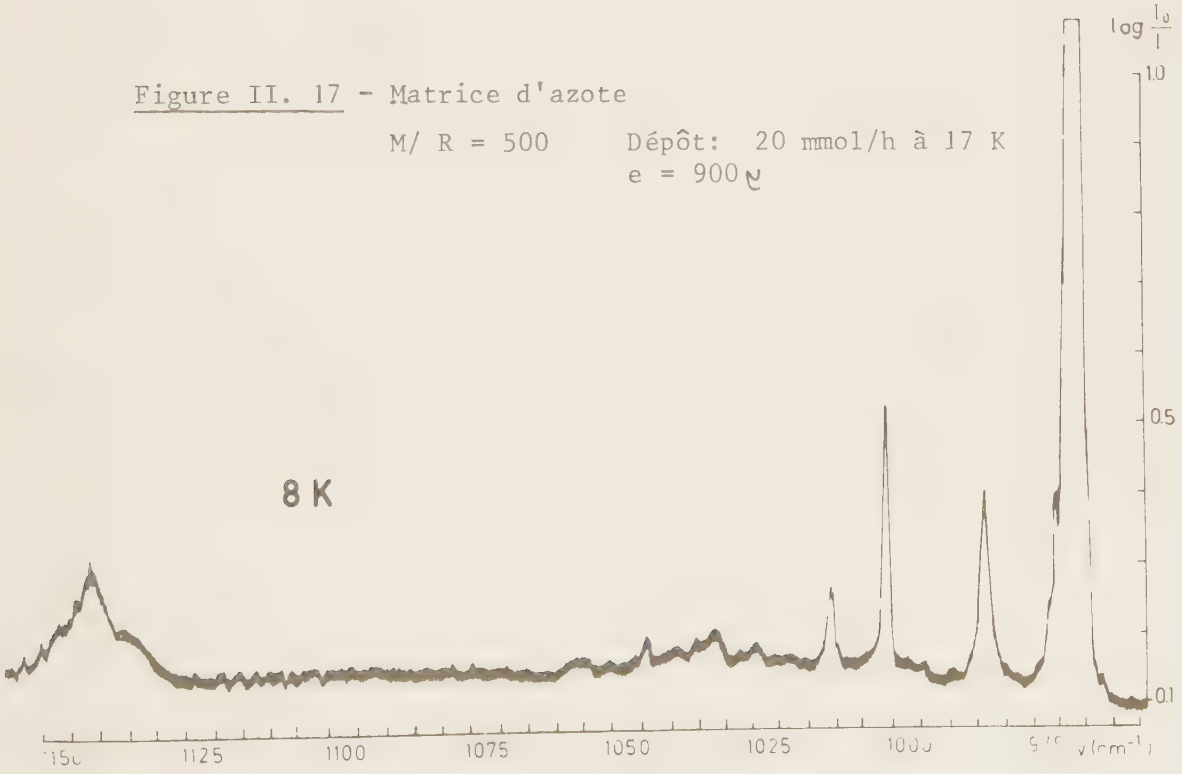


Figure II. 17 - Matrice d'azote

M/ R = 500 Dépôt: 20 mmol/h à 17 K

e = 900 Å

Nous pouvons remarquer que toutes les raies s'élargissent de façon équivalente quand la température croît.

La présence d'un satellite, large et de faible intensité situé à 174 cm^{-1} de la raie fondamentale conduit à l'hypothèse d'un mouvement de libration de NH_3 dans le réseau d'azote, ce qui confirme tout à fait les résultats de Pimentel et coll. [65b]. La molécule d'ammoniac ne tourne donc pas en matrice d'azote. De plus, nous ne décelons pas de doublet dû à l'inversion dans la raie fondamentale. La barrière à l'inversion doit donc être suffisamment élevée pour que le dédoublement de $\nu_2 = 1$ soit inférieur ou égal à 0.5 cm^{-1}.

II.b - Le méthane

Le spectre d'un échantillon dilué de NH_3 en matrice de méthane, comme en matrice d'azote, présente une seule absorption intense, fine, à 980 cm^{-1} ($\Delta\nu_{1/2}$ = 1,2 cm^{-1}). Cette raie possède deux épaulements, à 976,5 et 983 cm^{-1} (figure II.18). Elle s'élargit nettement lorsque la température de l'échantillon croît (figure II.19). Un dopage à l'eau permet de situer l'espèce NH_3-H_2O à 1030 cm^{-1}. Aucune variation d'intensité n'est observée en fonction du temps. Le dimère NH_3-NH_3 est situé à 1001 cm^{-1} ($\Delta\nu_{1/2}$ = 2,5 cm^{-1}).

Dans les spectres des dépôts épais (figure II.20), une structure complexe apparaît entre 1001 et 1035 cm^{-1}, probablement due à des espèces associées. Cependant, les absorptions situées à 1010, 1012,5, 1018 et 1020,5 cm^{-1} décroissent reversiblement lorsque la température croît (table II.8).

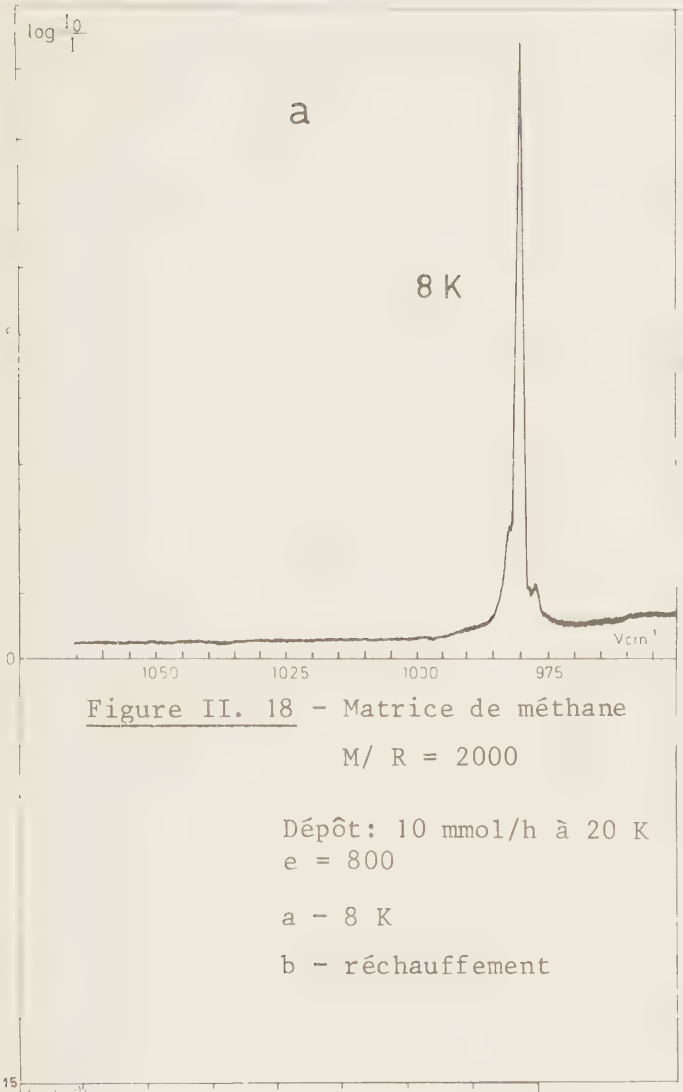


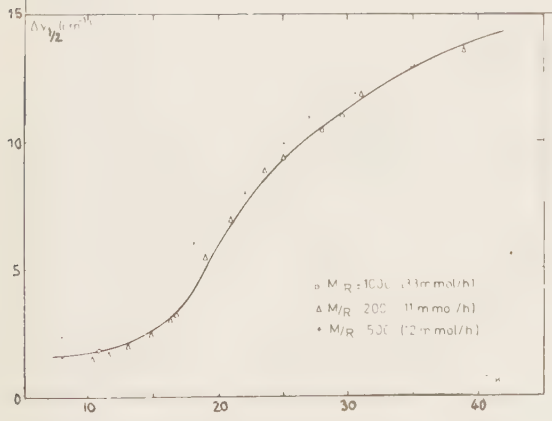
Figure II. 18 - Matrice de méthane

M/ R = 2000

Dépôt: 10 mmol/h à 20 K
e = 800

a - 8 K

b - réchauffement



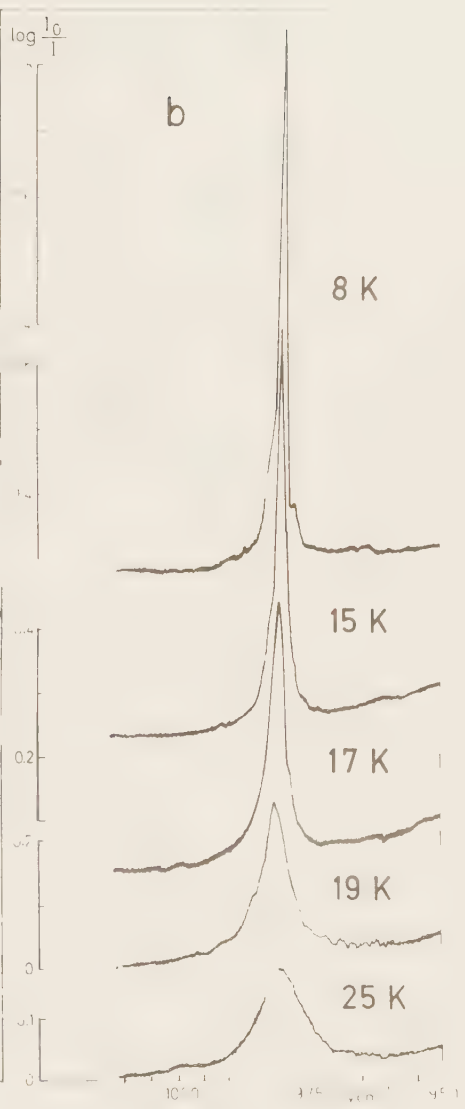


Figure II. 19 - Matrice de méthane

Elargissement de la raie à 980 cm^{-1}

avec la température

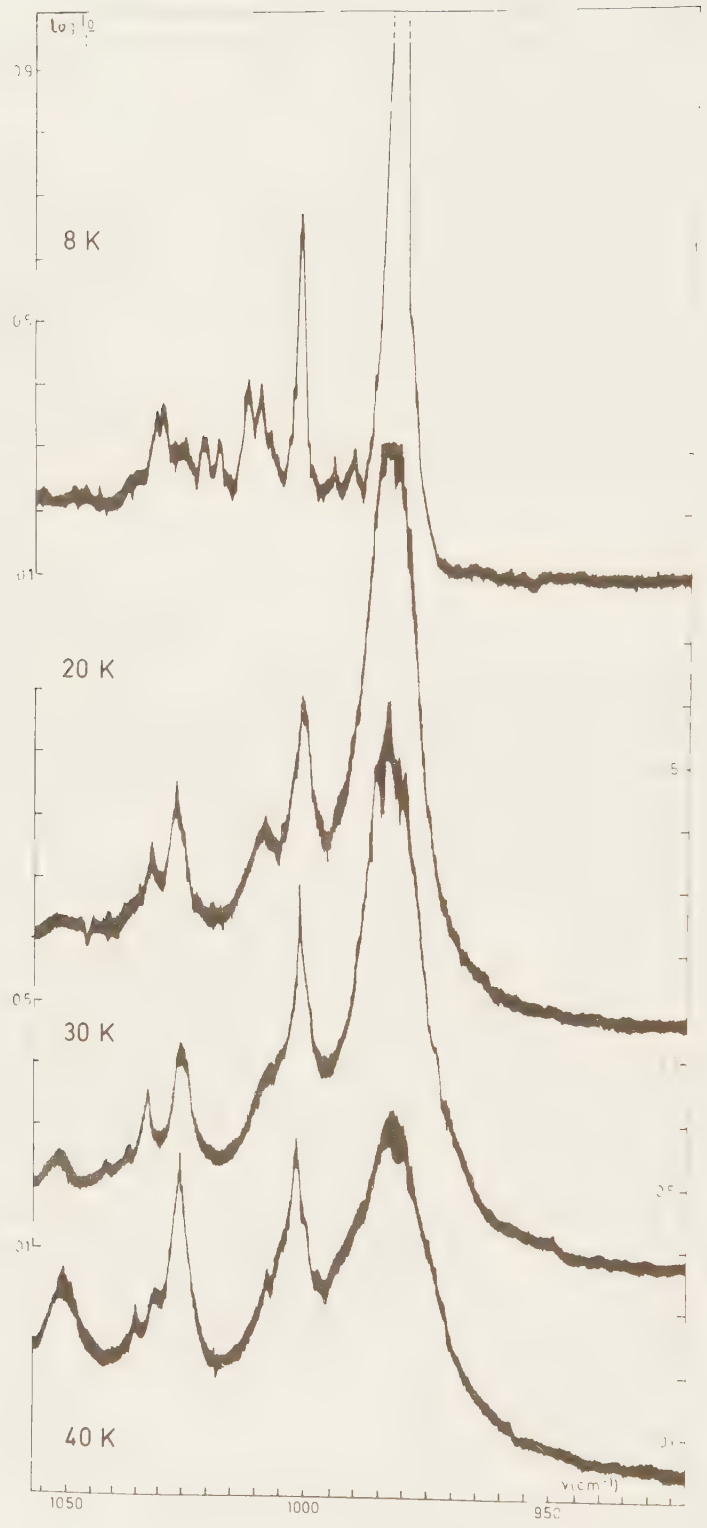


Figure II. 20 - Matrice de méthane

M/ R = 500 Dépôt: 30 mmol/h à 20 K
e = 1,1 mm

Table II.8 - Absorption de NH_3 en matrice de CH_4

ν cm^{-1}	Attribution	$\Delta\nu_{1/2}$ cm^{-1}	f(T)
976,5 980 983,5	Monomère	1,2	s'élargit
990 994	autres espèces		
1001	NH_3-NH_3	2,5	s'élargit
1010 1012,5 1018 1020,5	Monomère ?		décroissent
1025 1030	NH_3 - H_2O		
1035	Polymères		
1050	Polymères		

L'élargissement, très important, à partir de 12 K de la raie à 980 cm^{-1} laisse supposer un mouvement de libration de NH_3 dans la matrice de CH_4. Les raies situées entre 1010 et 1020 cm^{-1} formeraient le satellite. Cependant, nous verrons qu'une telle position du satellite de libration, à 35 cm^{-1} de l'absorption fondamentale, ne semble pas compatible avec l'absence de rotation.

Dans aucun cas, les mesures en lumière polarisée n'ont montré de variations dans les intensités relatives des différentes absorptions présentées par les spectres. Nous n'avons donc pu déceler aucune orientation préférentielle de la molécule NH_3 dans l'échantillon.

C) MOUVEMENT EFFECTUE PAR LA MOLECULE NH_3 DANS LA MATRICE

I - THEORIES

Le problème de la rotation moléculaire dans les solides présente une importance capitale en particulier dans le calcul des chaleurs spécifiques. Sur les 3n degrés de liberté que possède une molécule à n atomes, 3n-6 sont assignés aux mouvements intramoléculaires. Les 6 restants peuvent être représentés par les 3 coordonnées du centre de masse dans un repère fixe et les angles d'Euler déterminant l'orientation de la molécule par rapport au système de référence. Dans le cas où les forces intramoléculaires sont bien supérieures aux forces intermoléculaires, le cristal peut être considéré, en première approximation, comme une collection de molécules rigides maintenues dans un arrangement régulier par des forces intermoléculaires faibles : chaque molécule reste au voisinage de sa position d'équilibre x_o y_o z_o. De même, pour φ, θ et χ, il existe un (ou plusieurs) ensemble (s) de valeurs pour lesquelles l'énergie potentielle est minimale, correspondant à une (ou plusieurs) position (s) d'équilibre de la molécule. Il existe alors deux types limites de mouvements possibles pour la molécule. Si les puits de potentiels correspondant aux positions d'équilibre φ_o, θ_o, χ_o sont profonds par rapport à kT, les molécules restent au voisinage de cette position en effectuant de faibles vibrations : c'est la libration. Mais si l'énergie potentielle a une variation totale inférieure à kT, l'énergie cinétique des molécules suffit à leur faire franchir les barrières de potentiel et les molécules prennent toutes les orientations ; elles effectuent alors une rotation non uniforme avec accélération au passage des puits de potentiel et ralentissement au niveau des barrières : c'est la rotation gênée. Entre la rotation presque libre et la libration, tous les intermédiaires sont possibles.

Généralement, l'interaction de la molécule piégée avec la matrice se traduit par une gêne plus ou moins grande à la rotation, c'est-à-dire par un changement des écarts rotationnels, ainsi que par une variation de la fréquence de vibration (notée $\Delta\nu_v$).

Le premier modèle qui fut analysé par L. Pauling en 1930 [69] est à deux dimensions : une molécule diatomique tourne dans un puits cylindrique où la barrière à la rotation est de la forme $Vo(1-\cos^2\theta)$ (Vo hauteur totale, θ angle de rotation d'un axe perpendiculaire à l'axe de la molécule et passant par le centre de masse). Une autre forme de potentiel $C'(1-\cos^2\theta)$ [70] s'est aussi montrée inadéquate, en particulier dans la représentation des niveaux de rotation de HCl dans une matrice d'argon. Au contraire, d'après les calculs de Devonshire [71], qui étudie la rotation d'une molécule linéaire dans un champ de symétrie O_h, il est possible d'attribuer une barrière à la rotation à la plupart des molécules diatomiques qui tournent dans les sites octaédriques des gaz rares.

a) Modèle de Devonshire

L'équation de Shrödinger pour une molécule diatomique de moment d'inertie I, placée dans un potentiel $V(\theta,\varphi)$ de symétrie octaedrique s'écrit, θ et φ étant les angles d'Euler:

$$\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right)+\left(\frac{1}{\sin\theta}\right)^2\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\frac{8\pi^2 I}{h^2}\left[E-V(\theta,\varphi)\right]\psi=0$$

L'équation doit être invariante dans les opérations de symétrie du groupe O_h donc les solutions doivent appartenir aux représentations de ce groupe.

Si V=0, cas de la rotation libre, les solutions sont les harmoniques sphériques et sont dégénérées : toutes les harmoniques de surface de degré J correspondent à une même énergie (dégénérescence J(J+1)); mais, sous l'influence d'un champ de symétrie O_h, la dégénérescence est partiellement levée.

La distribution des niveaux de rotation est alors :

J = 0	A_{1g}
J = 1	T_{1u}
J = 2	$Eg + T_{2g}$
J = 3	$A_{2u} + T_{1u} + T_{2u}$

Le potentiel V peut être développé en harmoniques sphériques; l'expression la plus simple est alors le premier terme non constant dans le développement général en harmoniques sphériques d'une fonction de θ et de φ, de symétrie O_h. On montre que cette expression, de degré 4 est la suivante :

$$Y_4^0(\cos\theta) + \frac{1}{168} Y_4^4(\cos\theta) \cos 4\varphi$$

où: $$Y_\ell^m(\mu) = \frac{1}{\ell!\, 2^\ell} (1-\mu^2)^{m/2} \frac{\partial^{\ell+m}}{\partial \mu^{\ell+m}} (\mu^2-1)^\ell$$

Les axes de symétrie sont les droites : $\theta = 0, \Pi$

$$\theta = \frac{\Pi}{2} \quad = 0, \pm\frac{\Pi}{2}, \pm\Pi$$

Donc l'expression utilisée pour V est la suivante :

$$V = -K \left\{ Y_4^0(\cos\theta) + \frac{1}{168} Y_4^4(\cos\theta) \cos 4\varphi \right\}$$

où K est une constante caractérisant la barrière de potentiel.

Pour K>0, il existe six puits de potentiel de profondeur 5/4 K, et huit barrières de hauteur 5/12 K, par rapport à la courbe moyenne, équipotentielle à points doubles: $V=\frac{1}{4}$ K.

Pour K<0, le résultat précédent est inversé.

La discussion de l'équation générale et la recherche des solutions particulières pour les grandes valeurs de K (oscillation de la molécule) permettent de calculer les valeurs des énergies de rotation en fonction de K (en unité de B, constante rotationnelle de la molécule étudiée).

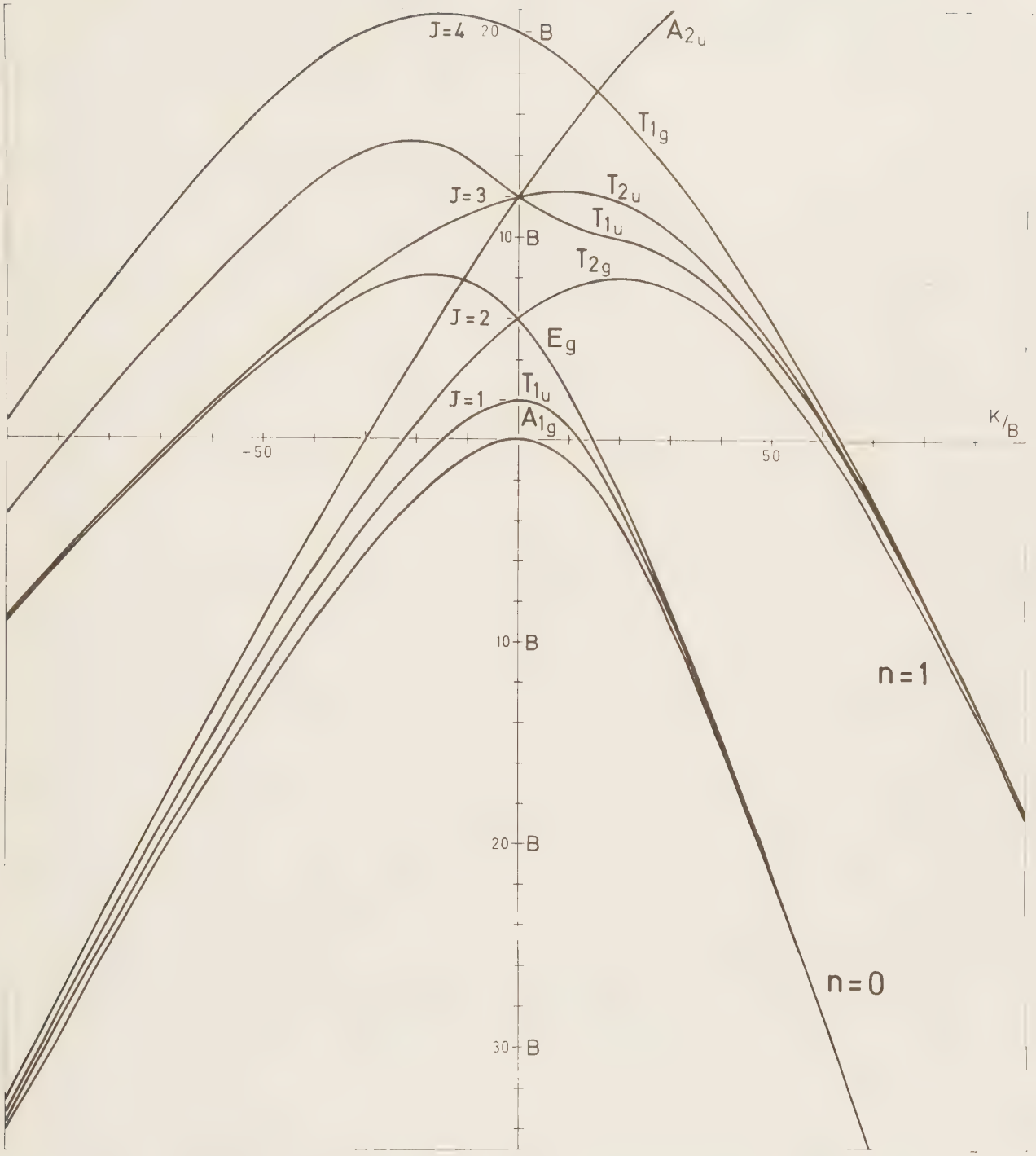


Figure II.21 - Niveaux de vibration rotation d'une molécule linéaire placée dans un potentiel de symétrie O_h en fonction de la gêne à la rotation caractérisée par le paramètre de barrière K

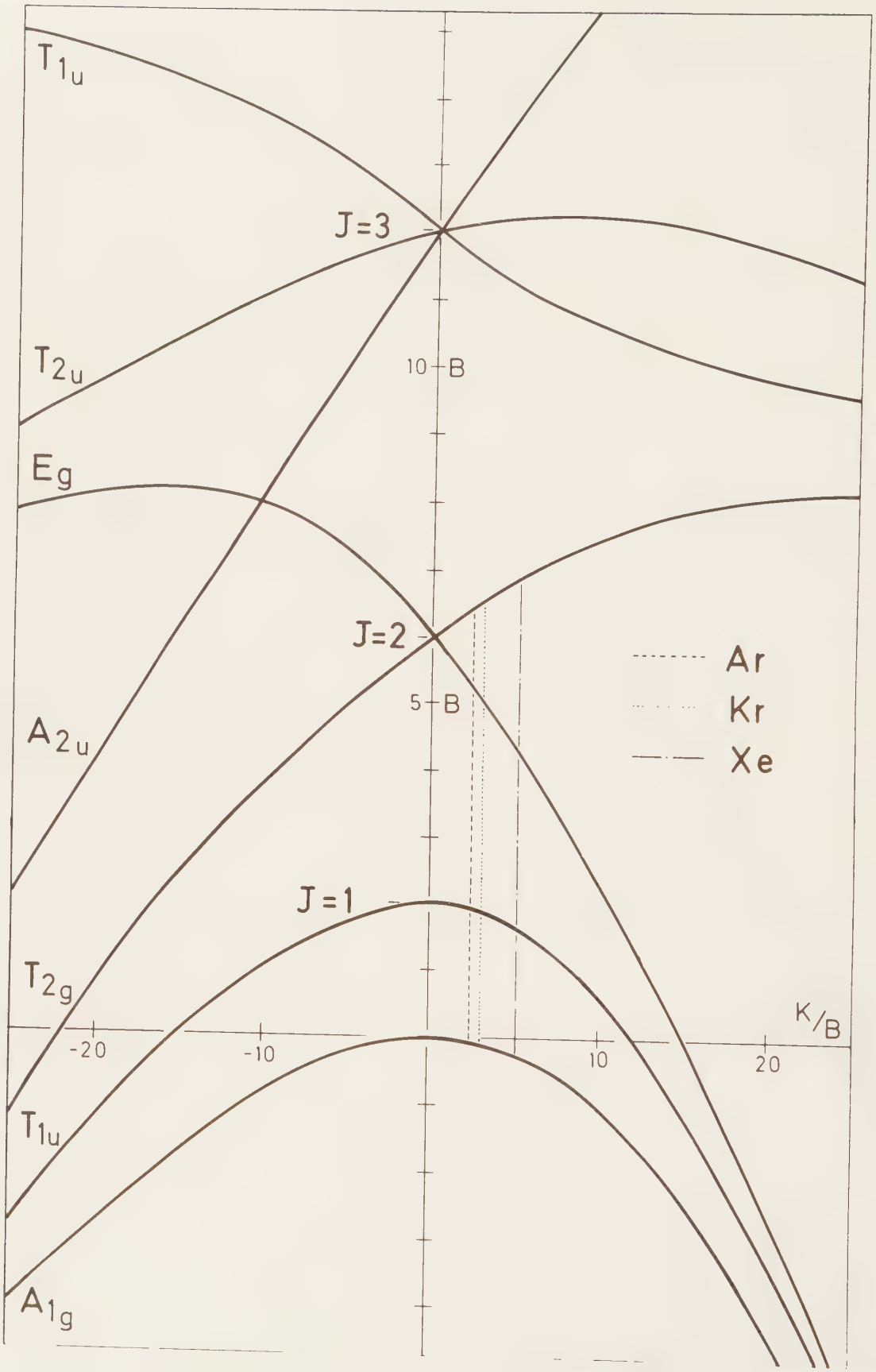


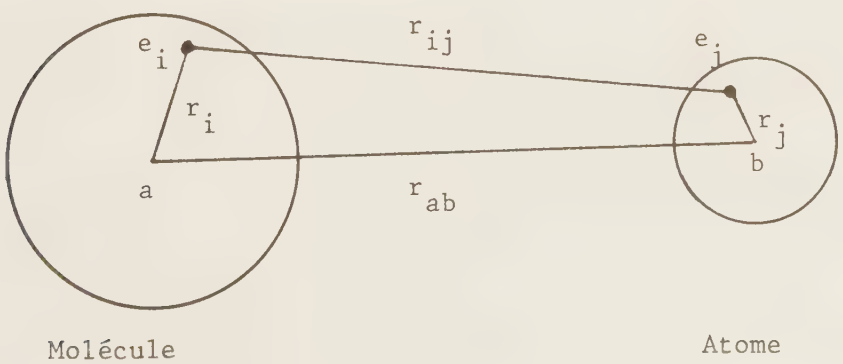
Figure II. 22 - Niveaux de vibration rotation d'une molécule linéaire placée dans un potentiel de symétrie O_h en fonction du paramètre paramètre de barrière K

Un calcul plus précis de ces niveaux a été effectué [72] et nous a permis de tracer (figure II.21) le diagramme de niveaux jusqu'à K = ± 100 (en unités de B). Sur la figure II.22, la partie correspondant à une rotation peu gênée ($-20 \leqslant K \leqslant +20$) est détaillée.

b) Nature de la barrière de rotation

Plus récemment, W.H. Flygare [73], utilisant le modèle de Devonshire, discute la nature de la barrière à la rotation. Il pose les restrictions suivantes :

- la molécule piégée est sous forme de monomère. Toute interaction directe entre molécules piégées est très faible et n'apparaît que comme un élargissement ;
- le réseau est, en première approximation, un réseau cubique à faces centrées parfait ;
- la molécule est en site substitutionnel de symétrie O_h, avec 12 plus proches voisins, six seconds voisins, etc... Les centres de masse occupent le site du réseau ;
- les perturbations dues aux vibrations de réseau peuvent être négligées à basse température. Elles sont observées seulement comme un élargissement des raies ;
- les interactions entre la molécule et les atomes du réseau sont traitées en tant qu'interactions électrostatiques. Les interactions d'échange sont négligées. Cela semble justifié dans le cas où le rayon de Van der Waals de la molécule piégée est légèrement inférieur à la dimension du site : le recouvrement des charges électroniques est alors négligeable, ainsi que les forces d'échange. Notons que, pour une molécule piégée beaucoup plus petite que le site, la contraction du réseau est aussi négligée.



Considérons l'interaction Coulombienne entre les charges e_i de la molécule de centre de masse a et les charges e_j d'un atome (centre de masse b). L'énergie potentielle entre ces deux distributions de charge sans recouvrement s'écrit, compte tenu des noyaux :

$$V = \sum_{ij} \frac{e_i e_j}{r_{ij}}$$

Ce potentiel peut se développer en harmoniques sphériques :

$$V = \sum_{ij} \frac{e_i e_j}{r_{aj}} \sum_{L=0}^{\infty} \left(\frac{r_i}{r_{aj}}\right)^L \frac{4\pi}{2L+1} \sum_{M=-L}^{+L} Y_M^L(\theta_i \varphi_i)_a \; Y_M^{L*}(\theta_j \varphi_j)_a$$

pour $r_{aj} > r_i$ (pas de recouvrement)

$Y_M^L(\theta_i \varphi_i)_a$: harmonique sphérique décrivant la distribution angulaire de la $i^{ème}$ charge moléculaire, l'origine étant au centre de masse a de la molécule ;

$Y_M^{L*}(\theta_j \varphi_j)_a$: complexe conjugué de l'harmonique sphérique décrivant la distribution angulaire de la $j^{ème}$ charge atomique, l'origine étant toujours au centre de masse a de la molécule. Soit, en groupant ce qui concerne la molécule et ce qui concerne les atomes :

$$V = \sum_{ij} e_i e_j \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^{L} \left[\left(\frac{4\pi}{2L+1}\right)^{1/2} r_i^L \; Y_M^L(\theta_i \varphi_i)_a\right]$$

$$\times \left[\left(\frac{4\pi}{2L+1}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{r_{aj}}\right)^{L+1} Y_M^{L*}(\theta_j \varphi_j)_a\right]$$

Ce qui peut s'écrire :

$$V = \sum_{ij} e_i e_j \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^{+L} \left[T_M^L(i)_a\right] \left[U_M^{L*}(j)_a\right]$$

V est la somme de produits scalaires de tenseurs irréductibles de rang L.

$T^L_M(i)_a$: opérateur agissant sur la distribution de charge de la molécule. C'est le $L^{ième}$ moment multipolaire par rapport au centre de masse de la molécule; L=0, moment monopolaire moléculaire, L=1, moment dipolaire, etc...

$U^L_M(i)_a$: opérateur agissant sur la distribution de charge atomique. Physiquement, c'est le $L^{ième}$ gradient du $j^{ième}$ potentiel électrique au centre de masse de la molécule.

Lorsque la molécule tourne, sa rotation étant repérée par les angles d'Euler $\alpha\beta\gamma$ connectant les systèmes d'axes tournant avec la molécule et fixe dans l'espace, la transformation est la suivante :

$$T^L_M(i)_a = \sum_{K=-L}^{L} D^L_{KM}(\alpha\beta\gamma)\,\bar{T}^L_K(i)_a$$

où les composantes K de $\bar{T}^L$ sont repérées relativement à un axe tournant, fixe par rapport à la molécule (en général l'axe de symétrie de la molécule). Les $D^L_{KM}(\alpha\beta\gamma)$ sont les matrices de rotation habituelles décrivant la dépendance rotationnelle des composantes multipolaires de la molécule dans un système d'axes fixes.

L'interaction entre un seul atome fixe dans l'espace et une molécule en rotation s'écrit alors :

$$V = \sum_{ij} e_i e_j \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^{L} \sum_{K=-L}^{L} \left[T^L_K(i)_a\right] \times \left[D^L_{KM}(\alpha\beta\gamma)\right] \times \left[U^L_M(j)_a\right]$$

Afin de construire un réseau cristallin, moléculaire ou atomique, autour des charges en rotation (i), il est nécessaire de constater que le mouvement de rotation de la molécule piégée est beaucoup plus lent que le temps de corrélation des éléctrons du réseau. La matrice de rotation $D^L_{KM}(\alpha\beta\gamma)$ doit alors être totalement symétrique dans toutes les opérations du groupe du

site moléculaire, O_h. Cela simplifie le problème car toutes les composantes non nulles de $D^L_{KM}(\alpha\beta\gamma)$ doivent avoir la symétrie A_{1g} dans O_h. On montre que les valeurs non nulles sont obtenues pour L= 0,4,6,8,9,10...

Le terme L=0 n'affecte pas la rotation car il représente l'orientation du centre de masse qui ne change pas dans un réseau rigide.

Le terme non nul L=4 qui dépend de la rotation doit avoir la symétrie A_{1g} dans O_h ; il s'écrit, sous sa forme normalisée :

$$D^4_{KM}(A_{1g}) = \frac{1}{2}\left(\frac{7}{3}\right)^{1/2} D^4_{K0}(\alpha\beta\gamma) + \frac{1}{2}\left(\frac{5}{6}\right)^{1/2}\left[D^4_{K4}(\alpha\beta\gamma) + D^4_{K-4}(\alpha\beta\gamma)\right]$$

Le potentiel d'une molécule dans un réseau de site O_h devient alors :

$$V = \sum_i e_i \sum_{K=-4}^{4} \bar{T}^4_K(i)_a \left\{ \frac{1}{2}\left(\frac{7}{3}\right)^{1/2} D^4_{K0}(\alpha\beta\gamma) + \frac{1}{2}\left(\frac{5}{6}\right)^{1/2}\left[D^4_{K4}(\alpha\beta\gamma) + D^4_{K-4}(\alpha\beta\gamma)\right]\right\}\left[\mathcal{X}^4\right]$$

+ autres termes en L=6, L=8 etc...

La valeur de $\mathcal{X}^4$ représente le 4° gradient du potentiel électrique au centre de masse de la molécule, sommé sur toutes les charges du réseau :

$$\mathcal{X}^4 = 12 \sum_j e_j \sum_{M=-4}^{4} U^{4*}_M(j)_a + 6 \sum_j e_j \sum_{M=-4}^{4} U^{4*}_M(j)_a + \ldots$$

On peut montrer que le terme en L=4 produit de loin la perturbation la plus grande sur les niveaux de rotation :

$$V_{L=4} = \left[\mathcal{X}^4\right]\left[\sum_i e_i \sum_{K=-4}^{4} \bar{T}^4_K(i)_a\right] \times \left\{\frac{1}{2}\left(\frac{7}{3}\right)^{1/2} D^4_{K0}(\alpha\beta\gamma) + \frac{1}{2}\left(\frac{5}{6}\right)^{1/2}\left[D^4_{K4}(\alpha\beta\gamma) + D^4_{K-4}(\alpha\beta\gamma)\right]\right\}$$

Les éléments de matrice de cet opérateur sont calculés dans la base $\psi_{\ell \varepsilon R}$: ψ_ℓ fonction électronique de l'atome, ψ_ε fonction électronique moléculaire, ψ_R fonction de rotation de la molécule.

Les éléments de matrice sont :

$$\langle \ell \varepsilon R | V_{L=4} | \ell \varepsilon R' \rangle = \langle \ell | \chi^4 | \ell \rangle \langle \varepsilon | \sum_i e_i \sum_{K=-4}^{4} \bar{T}_K^4 (i)_a | \varepsilon \rangle$$

$$\times \langle R | \frac{1}{2} \left(\frac{7}{3}\right)^{1/2} D^4_{K0}(\alpha\beta\gamma) + \frac{1}{2} \left(\frac{5}{6}\right)^{1/2} \left[D^4_{K4}(\alpha\beta\gamma) + D^4_{K-4}(\alpha\beta\gamma) \right] | R' \rangle$$

La dépendance rotationelle est toute entière contenue dans les éléments de matrice calculés sur la fonction d'onde de rotation ψ_R. Tous les niveaux d'énergie de rotation sont multipliés par un facteur dépendant des états électroniques de la molécule en rotation et des atomes du réseau. Le facteur est appelé constante de couplage hexadécapolaire : Γ^4_K

$$\Gamma^4_K = \langle \ell | \chi^4 | \ell \rangle \langle \varepsilon | \sum_i e_i \bar{T}^4_K (i)_a | \varepsilon \rangle$$

Il est le produit du 4° gradient du potentiel électrique créé au centre de la molécule par toutes les charges du réseau, par la $K^{ième}$ composante du moment hexadécapolaire de la molécule. Il vient alors :

$$\langle \ell \varepsilon R | V_{L=4} | \ell \varepsilon R' \rangle = \sum_{K=-4}^{4} \Gamma^4_K \langle R | \frac{1}{2} \left(\frac{7}{3}\right)^{1/2} D^4_{K0}(\alpha\beta\gamma)$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{5}{6}\right)^{1/2} \left[D^4_{K4}(\alpha\beta\gamma) + D^4_{K-4}(\alpha\beta\gamma) \right] | R' \rangle$$

Les valeurs non nulles de Γ^4_K sont limitées par la symétrie de la molécule piégée. La somme sur K doit être symétrique dans toutes les opérations du groupe de symétrie de la molécule.

Pour les molécules linéaires, de symétrie cylindrique, seul le terme K=0 reste. De plus, les composantes $D^4_{oM}(\alpha\beta\gamma)$ des matrices de rotation sont reliées aux harmoniques sphériques par :

$$D^4_{oM}(o\beta\gamma) = D^4_{oM}(o\theta\varphi) = \left(\frac{4\pi}{9}\right)^{1/2} Y^4_M(\theta\varphi)$$

Pour les molécules linéaires, les fonctions d'onde de rotation sont les harmoniques sphériques normalisées Y^J_M. Les éléments de la matrice de perturbation pour une molécule linéaire piégée dans un site O_h s'écrivent alors :

$$\langle \ell\varepsilon R | V_{L=4} | \ell\varepsilon R' \rangle = T^4_o \left(\frac{4\pi}{9}\right)^{1/2} \left[\frac{1}{2}\left(\frac{3}{7}\right)^{1/2} \langle JM | Y^4_o | J'M' \rangle + \frac{1}{2}\left(\frac{5}{6}\right)^{1/2} \left(\langle JM | Y^4_4 | J'M' \rangle + \langle JM | Y^4_{-4} | J'M' \rangle\right)\right]$$

avec la constante de couplage hexadécapolaire :

$$T^4_o = \langle \ell | x^4 | \ell \rangle \langle \varepsilon | \sum_i e_i \bar{T}^4_o(i)_a | \varepsilon \rangle$$

Or, le moment hexadécapolaire d'une distribution de charge de symétrie cylindrique est, par définition :

$$H_d = \langle \varepsilon | \sum_i e_i r_i^4 P^4_o\left(\frac{z_i}{r_i}\right) | \varepsilon \rangle$$

ψ_ε : fonction d'onde électronique moléculaire de l'état fondamental ;

$P^4_o\left(\frac{z_i}{r_i}\right)$: polynôme de Legendre non normalisé.

On peut montrer que :

$$\langle \varepsilon | \sum_i e_i \bar{T}^4_o(i)_a | \varepsilon \rangle = \langle \varepsilon | \sum_i e_i r_i^4 P^4_o\left(\frac{z_i}{r_i}\right) | \varepsilon \rangle = H_d$$

La constante de couplage hexadécapolaire s'écrit alors :

$$T_0^4 = \langle \ell | x^4 | \ell \rangle \quad H_d \qquad (1)$$

Les éléments de la matrice de rotation sont déterminés à l'aide des "3-j symbols" :

$$\langle JM | Y_{\bar{M}}^4 | J'M' \rangle = (-1)^{J'-M} \left[\frac{9(2J+1)(2J'+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \times \begin{pmatrix} 4 & J' & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 4 & J' & J \\ \bar{M} & M' & -M \end{pmatrix}$$

L'hamiltonien total s'obtient alors en ajoutant l'énergie non perturbée E = BJ(J+1) à l'élément diagonal de $\langle \ell \varepsilon R | V_{L=4} | \ell \varepsilon R' \rangle$.

Les niveaux d'énergie peuvent être déterminés comme une fonction du seul paramètre T_0^4. Par conséquent, en comparant les niveaux expérimentaux avec les niveaux calculés pour une molécule linéaire dans un site O_h, une valeur du moment hexadécapolaire peut être obtenue.

La constante de couplage hexadécapolaire T_0^4 peut être reliée au paramètre K caractérisant la barrière à la rotation dans le calcul de Devonshire par la relation :

$$T_0^4 = 2 \left(\frac{3}{7}\right)^{1/2} K \quad \Longrightarrow \quad K = \frac{1}{2} \left(\frac{7}{3}\right)^{1/2} T_0^4 \qquad (2)$$

Donc l'origine de la barrière est donnée par le produit du moment hexadécapolaire moléculaire, par le 4° gradient du potentiel électrique créé au centre de masse de la molécule par toutes les charges du réseau.

L'hamiltonien total, compte tenu de l'énergie non perturbée s'écrit:

$$\frac{\langle \ell \varepsilon R | \mathcal{H} | \ell \varepsilon R' \rangle}{B} = J(J+1) + 2 \frac{K}{B} \left(\frac{\pi}{21}\right)^{1/2} \left[\left(\frac{7}{3}\right)^{1/2} \langle JM | Y_0^4 | J'M' \rangle + \left(\frac{5}{6}\right)^{1/2} \left(\langle JM | Y_4^4 | J'M' \rangle + \langle JM | Y_{-4}^4 | J'M' \rangle \right) \right]$$

Cette théorie, appliquée aux toupies symétriques de symétrie C_{3v}, placées dans un site O_h, permet le calcul de l'hamiltonien complet en fonction des trois paramètres suivants : $\langle \ell | x^4 | \ell \rangle$ et deux composantes $H_d(0)$ et $H_d(3)$ du moment hexadécapolaire. Cependant, le calcul de la position des niveaux de rotation perturbés en fonction de la barrière K à la rotation, par diagonalisation de l'hamiltonien nécessiterait des calculs très longs à l'ordinateur.

Comme les fonctions d'onde des toupies symétriques se réduisent, pour K=0, aux fonctions d'onde du rotateur simple (voir chapitre I), nous allons tenter d'appliquer le modèle de Flygare concernant les molécules diatomiques, à la molécule d'ammoniac piégée dans les matrices de gaz rare.

Dans le cas où le système cristallin de la matrice est hexagonal compact [74], ce qui peut se produire pour les gaz rares (chapitre I), le site de substitution à la symétrie D_{3h}. Le potentiel doit alors posséder cette symétrie et la distribution des niveaux de rotation devient :

J = 0	A_{1g}
J = 1	$A_{2u} + E_u$
J = 2	$A_{1g} + 2E_g$
J = 3	$A_{1u} + 2A_{2u} + 2E_u$

Ces niveaux pour des paramètres K de -20 à +20B, sont tracés sur la figure II.23.

Pour les transitions, les règles de sélection sont les suivantes :

$g \leftrightarrow u$

$A_1 \leftrightarrow T_1$

$E \leftrightarrow T_1$

$E \leftrightarrow T_2$

$T_{1,2} \leftrightarrow T_{1,2}$

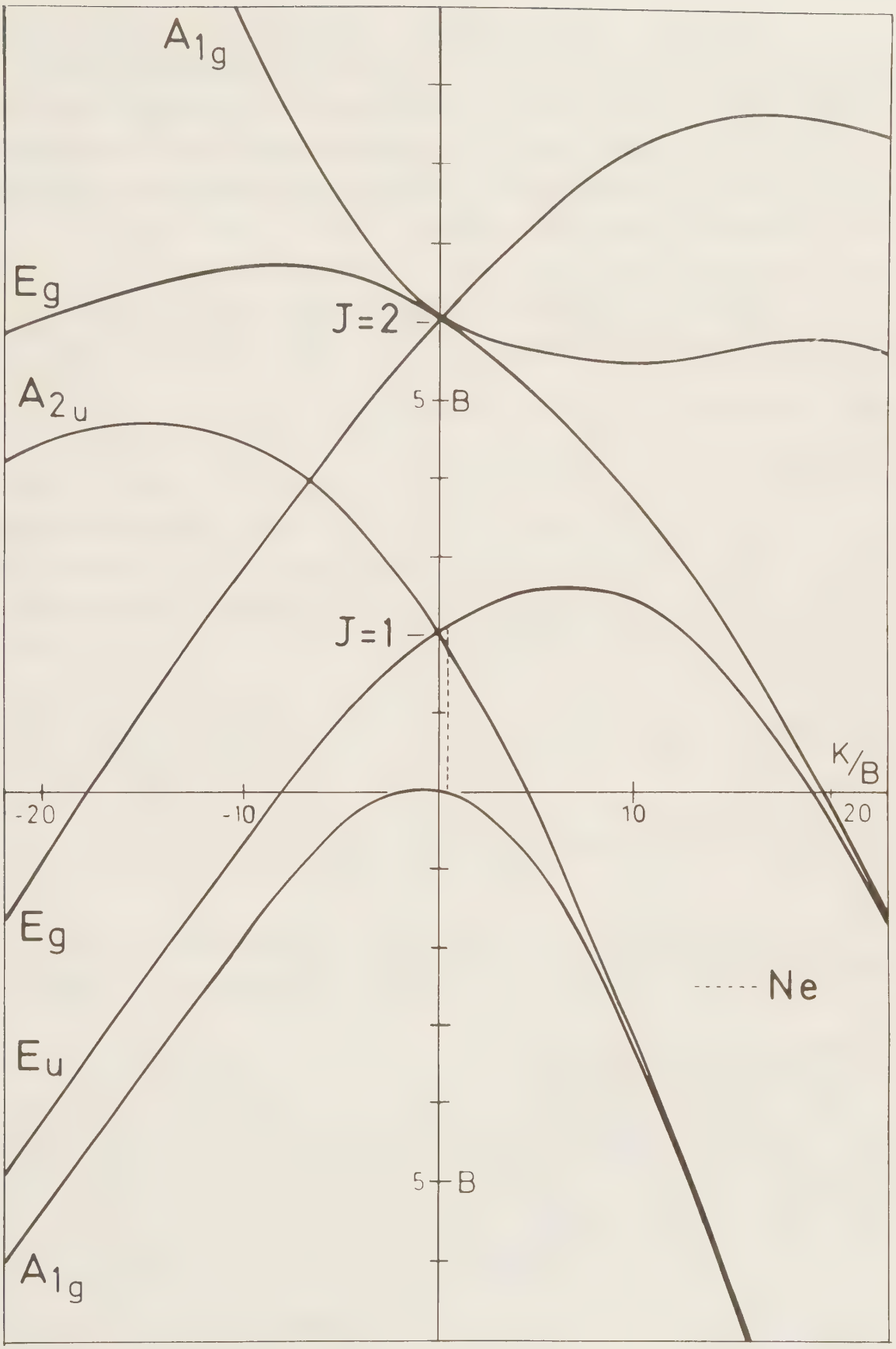


Figure II. 23 - Niveaux d'énergie d'une molécule linéaire placée dans un potentiel de symétrie D_{3h} en fonction du paramètre de barrière à la rotation K

Pour K=0, ce sont les règles de sélection et les intensités des transitions de vibration-rotation qui interviennent. Au contraire, lorsque K devient grand, dans la limite de la libration dont les niveaux sont n=0,1 etc..., les règles de sélection sont celles de la libration : $\Delta n=0$ et $\Delta n=\pm 1$ et la transition la plus intense est l'élongation intramoléculaire sans changement d'énergie vibrationnelle ($\Delta n=0$).

Donc, à la limite de la barrière nulle, la transition R(1) , $T_{1u} \rightarrow T_{2g}$, doit avoir une intensité double de la transition $R(1)^*$, $T_{1u} \rightarrow E_g$. Tandis que croît la barrière, la transition $T_{1u} \rightarrow E_g$, qui tend vers une transition librationnelle augmente en intensité relativement à la transition $T_{1u} \rightarrow T_{2g}$.

Le quatrième gradient du potentiel électrique créé par les douze premiers voisins et les six voisins suivants dans le site O_h s'exprime en fonction des polarisabilités α et des potentiels d'ionisation I de la molécule a et des atomes b [73], (r^*_{ab}: distance du 2° voisin),

$$\langle \ell | x^4 | \ell \rangle = \left\{ -14{,}31 \ \alpha_b^\circ (\alpha_b^\circ I_b)^{1/2} + 5{,}11 \ \frac{\alpha_b^\circ I_b (\alpha_a^\circ I_a)^{1/2}}{I_a + I_b} \right\}$$

$$\times \left[12 \left(\frac{1}{r_{ab}} \right)^9 + 6 \left(\frac{1}{r^*_{ab}} \right)^9 + \dots \right] \qquad (3)$$

L'effet d'interactions répulsives supplémentaires [75] dans le cas particulier de HCl, change peu la distribution des niveaux de rotation.

c) Théorie de Friedmann et Kimel

Dans le modèle précédent, le phénomène observé est fondé sur une théorie du champ cristallin statique où la perturbation du mouvement rotationel de la molécule, dont le centre de masse est fixé au centre du site, est due à la partie anisotrope du champ créé par les atomes du réseau. Un autre traitement de ce problème, présenté par H. Friedmann et S. Kimel [76], permet d'attribuer la part dépendant de J des variations de fréquence à un effet de couplage rotation-translation (RTC). L'énergie potentielle intermoléculaire dépend

seulement de la position des centres d'interaction des atomes et de la molécule. Ce centre d'interaction, qui dépend de la distribution de charge ne coïncide pas, en général, pour les molécules, avec le centre de masse. La molécule se meut donc dans un champ harmonique, à symétrie sphérique, dû aux atomes fixes environnants, autour d'un point, le centre d'interaction (c.i.), différent du centre de masse (c.m.). Le mouvement de translation contrainte du centre d'interaction, de fréquence ν_{ci} intervient, donnant une variation avec J des écarts rotationels qui ne se réduit pas à une simple diminution de B. Cette variation s'exprime en fonction des paramètres a, distance du c.i. au c.m., et $\xi = \frac{\nu_{ci}}{B}$

Ce modèle s'applique aux molécules diatomiques, dans les conditions restrictives suivantes, dont certaines rappellent les conditions d'application du modèle de Devonshire :

- le site est un site de substitution non distordu ;
- les interactions intermoléculaires sont négligeables ;
- la température est suffisamment basse pour que l'état fondamental du mouvement d'oscillation du c.i. soit seul peuplé ;
- il n'y a pas de transitions entre les états d'oscillation, ni entre des états de phonon du réseau ;
- le potentiel V_v dépend seulement des valeurs absolues des coordonnées du c.i. par rapport au centre de la cellule, et le groupe de symétrie du site doit contenir D_{2h} en sous groupe.

Cette théorie explique correctement le cas des hydracides piégés dans les gaz rares [77] ; le paramètre a est alors égal à 0,13 Å.

Malheureusement, cette théorie est insuffisante pour expliquer la variation des écarts rotationnels d'une molécule possédant un centre de symétrie : le c.i. est alors confondu avec le c.m. et le paramètre a est nul ; l'écart rotationnel est donc prévu constant et égal à celui du gaz. Il semble que cela soit le cas de la molécule NH_3, dont la fonction d'onde de vibration-rotation, de par l'inversion, appartiennent au groupe D_{3h}.

Pour le calcul de la variation de la fréquence de vibration $\Delta\nu_v$, où le résultat est d'ordre 0 en a, la théorie de H. Friedmann et S. Kimel peut s'appliquer. Nous l'exposons brièvement.

L'hamiltonien qui gouverne le mouvement de vibration a la forme suivante : (76b)

$$H = H^{\circ} + V_{v}(r) = \frac{p^2}{2m} + \frac{p^2}{2I} + V_{v}(r)$$

r position du c.i. par rapport au centre de la cellule ;

$\frac{p^2}{2m}$ opérateur énergie cinétique de la translation ;

$\frac{p^2}{2I}$ opérateur énergie cinétique de la rotation.

Les valeurs propres des énergies pour la translation sont déterminées par l'équation :

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V_{v}(r) \right) |n^{v}\rangle = E^{tr}_{vn} |n^{v}\rangle \qquad (a)$$

où n spécifie l'état d'oscillation de la molécule dans sa cage. Ici, nous supposons donc n=0.

A cause de la dépendance en v des valeurs propres de l'énergie de translation E_{vn}^{tr}, le centre de la bande $v_{\leftarrow 0}$ dans les systèmes condensés est translaté d'une valeur $\Delta_{v} = [\, E^{tr}_{v0} - E^{tr}_{00} \,]$. L'évaluation de $E_{v,0}^{tr}$ dépend évidemment de la connaissance du potentiel intermoléculaire $V_{v}(r)$.

Or, $$V_{v}(r) = \int \chi^{0*}_{v} \, V(x,r) \, \chi^{0}_{v} \, dx$$

χ^{0}_{v} : fonction propre de vibration non perturbée ;

x : déplacement depuis la distance internucléaire d'équilibre dans une molécule diatomique.

Soit, en utilisant un potentiel de Lennard Jones 6-12 et en supposant des interactions à 2 corps :

$$V_{v}(r_i) = \sum_{j} 4\,\varepsilon(x)_{v} \left\{ \left(\frac{\sigma(x)_{v}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma(x)_{v}}{r_{ij}} \right)^{6} \right\} \qquad (b)$$

où r_{ij} est la distance entre les molécules piégées et l'atome J du réseau ;

$$\varepsilon(x)_v = \int \chi_v^{o\,*}\ \varepsilon(x)\ \chi_v^{o}\ dx$$

$$\tau(x)_v = \int \chi_v^{o\,*}\ \tau(x)\ \chi_v^{o}\ dx$$

Les constantes de force ε et τ sont calculées par la loi empirique de combinaison :

$$\varepsilon_{12} = (\varepsilon_1\ \varepsilon_2)^{1/2} \qquad \tau_{12} = \frac{1}{2}(\tau_1 + \tau_2)$$

Malheureusement, il n'est pas possible de résoudre l'équation (a) pour le potentiel (b). Donc des potentiels simplifiés sont proposés. On peut écrire, par exemple, l'énergie de translation non perturbée de l'état vibrationnel v comme la somme de deux termes :

$$E_{v,0} = V_v(o) + w_v(r)_o$$

où :

$$-V_v(o) = 2Z\ \varepsilon(x)_v \left[2C \left(\frac{\tau(x)_v}{\ell}\right)^{12} - D \left(\frac{\tau(x)_v}{\ell}\right)^{6} \right]$$

est l'énergie potentielle de la molécule piégée fixée à un site du réseau (partie statique du potentiel).

$-w_v(r)_o$ est l'énergie au point zéro du mouvement d'oscillation de la molécule piégée (partie dynamique) et peut s'écrire, dans le modèle de la cellule de l'oscillateur harmonique :

$$w_v(r)_o = \frac{3}{2}\ h\,c\,\nu_v$$

$$= \frac{3h}{2\pi\ell}\left(\frac{Z\,\varepsilon(x)_v}{\ell}\right)^{1/2} \left\{ 44 \left(\frac{\tau(x)_v}{\ell}\right)^{12} - 10 \left(\frac{\tau(x)_v}{\ell}\right)^{6} \right\}$$

- Z : nombre de proches voisins (12 dans cfc) ;
- ℓ : distance entre proches voisins ;
- C et D : facteurs numériques dépendant de l'arrangement géométrique et incluant l'influence des voisins plus lointains : C=1,01 D=2,41 dans un réseau cfc

La partie dynamique s'écrit alors, en introduisant les paramètres :

$$\rho(x)_v = \frac{\sigma(x)_v - \sigma(x)_0}{\sigma(x)_0} \ll 1$$

$$\delta(x)_v = \frac{\varepsilon(x)_v - \varepsilon(x)_0}{\varepsilon(x)_0} \ll 1$$

$$y = \frac{\delta(x)_v}{6\,\rho(x)_v}$$

$$w_v(r)_0 - w_0(r)_0 = \frac{9}{2} hc\,\rho(x)_v\,\nu_0 \left\{ y + \frac{88\left(\frac{\sigma(x)_0}{\ell}\right)^{12} - 10\left(\frac{\sigma(x)_0}{\ell}\right)^{6}}{44\left(\frac{\sigma(x)_0}{\ell}\right)^{12} - 10\left(\frac{\sigma(x)_0}{\ell}\right)^{6}} \right\}$$

Quant à la partie statique, elle s'écrit sous la forme d'une somme de trois termes dus aux forces de dispersion, d'induction et de répulsion :

$$\frac{1}{hc}\left[V_v(0) - V_0(0)\right] = \Delta\nu^{disp} + \Delta\nu^{ind} + \Delta\nu^{rép}$$

$$\Delta\nu^{disp} = -\frac{2}{hc} D Z\,\varepsilon(x)_0 \left(\frac{\sigma(x)_0}{\ell}\right)^6 \Delta_v\alpha$$

$$\Delta\nu^{ind} = -\frac{2}{hc} D Z\,\varepsilon(x)_0 \left(\frac{\sigma(x)_0}{\ell}\right)^6 \Delta_v\mu$$

$$\Delta\nu^{rép} = \frac{4}{hc} C Z\,\varepsilon(x)_0 \left(\frac{\sigma(x)_0}{\ell}\right)^{12} (\Delta_v\alpha + \Delta_v\mu)\,\frac{2+y}{1+y}$$

Il s'agit alors de déterminer la dépendance en v des constantes du potentiel de Lennard Jones, de la polarisabilité et du moment dipolaire (76b).

II - APPLICATION AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) Rotation

Nous avons donc montré que la molécule NH_3, piégée dans une matrice de gaz rare, effectue un mouvement de rotation presque libre. Nous avons vu qu'il est légitime d'appliquer la théorie de Devonshire à NH_3 pour les niveaux de vibration rotation pour lesquels K=0. Nous disposons donc des raies $P(2_0^-)$, $P(1_0^+)$, $R(0_0^-)$ et $R(1_0^+)$ pour ajuster le modèle. Nous ne pouvons déterminer l'écart d'inversion d'après les raies $Q(1_1^+)$ et $Q(1_1^-)$ car les niveaux pour lesquels K est différent de zéro ne subissent certainement pas la même perturbation que les niveaux correspondant à K=0.

La position des raies de vibration rotation dans la matrice d'argon ne peut s'interpréter par une diminution, par rapport à la valeur dans le gaz, de la constante rotationelle. En effet, les écarts J=0-1 et J=1-2 ne sont pas dans le rapport 1/2. Nous allons donc appliquer le modèle de Devonshire à la molécule NH_3 dans le cas où K=0.

La valeur du paramètre K caractérisant la barrière à la rotation impose des écarts rotationels J=0-1 et J=1-2, selon le diagramme de niveaux calculés pour le modèle de Devonshire (figure II.22 ,p.86).

Matrice d'argon

Avec les trois paramètres suivants optimisés :

- le centre de bande : 967,6 cm^{-1}
- l'écart d'inversion : 26,6 cm^{-1}
- la barrière à la rotation : K=2,4 B

nous pouvons faire coïncider les fréquences expérimentales et calculées pour quatre raies (table II.9).

Table II.9 - Fréquences expérimentales et calculées des raies appartenant à K=0 (cm^{-1})

Raie	ν_{exp}	ν_{calc}
$P(2_0^-)$	922	922
$P(1_0^+)$	961,4	961,4
$R(0_0^-)$	974,4	974,4
$R(1_0^+)$	1013,8	1013,8
$R(1_0^+)^*$		1027,7

La raie $R(1_0^+)$ est un doublet, la deuxième composante $R(1_0^+)^*$, qui doit être d'intensité plus faible, et dont la fréquence calculée est 1027,7 cm^{-1} peut se trouver masquée par le polymère observé dans l'argon à 1028 cm^{-1}.

Le centre de bande supposé à 967,6 cm^{-1} coïncide de façon satisfaisante avec la moyenne des fréquences des raies $Q(1_1^+)$ qui est de 967,9 cm^{-1}.

Notons que l'écart d'inversion qui convient pour K=0 : $E_{inv}^0 = 26,6\ cm^{-1}$ n'est que légèrement différent de l'écart calculé sur les raies $Q(1_1^\pm)$. $E_{inv}^1 = 24\ cm^{-1}$

Matrice de krypton et de xénon

Nous opérons selon la même méthode pour les raies du système K=0 de NH_3 placé dans les matrices de krypton et de xénon. Seulement dans ces deux derniers cas, la deuxième composante $R(1_0^+)^*$ est plus nettement visible, ce qui est normal car la barrière à la rotation est plus élevée.

Tous les résultats pour l'argon, le krypton et le xénon sont présentés dans la table II.10.

Table II.10 - Résultats de l'application du modèle de Flygare à la molécule NH_3 (ν en cm^{-1})

Raie de vibration-rotation	NH_3 (18) gazeux	Matrice d'argon ν_{exp}	Matrice d'argon ν_{calc}	Matrice de krypton ν_{exp}	Matrice de krypton ν_{calc}	Matrice de néon ν_{exp}	Matrice de néon ν_{calc}
$P(2_0^-)$	892,14	922	922	923	923,7	922,5	926
$Q(1_1^+)$	931,74	955,7		954,5		952,5	
$P(1_0^+)$	942,25	961,4	961,4	960	959,7	957,5	958
$R(0_0^-)$	951,8	974,4	974,4	973,5	973,3	971	971
$Q(1_1^-)$	968,03	979,4		977,5		974,5	
$R(1_1^+)$	971,92	993		992,5		989	
$R(1_0^+)$	1007,55	1013,18	1013,8	1008	1008,1	998	1002,5
$R(1_0^+)^*$		(masquée sous P à 1028)	1027,7	1020,5	1022	1028	1028
$R(1_1^-)$	1007,55	1012,2		1008		1023,5	
centre de bande	949,9	967,9 $^\Delta$	967,6	966 $^\Delta$	966,5	963,5 $^\Delta$	964,5
E_{inv}	36,3	24 $^\Delta$	26,6	23 $^\Delta$	24,5	22 $^\Delta$	24,8
paramètre de barrière K (unité de B)	0		2,4		3		5,2

$^\Delta$ Ces fréquences sont calculées à partir de la position des raies $Q(1_1^+)$ et $Q(1_1^-)$.

Matrice de néon

Dans le cas du néon, bien qu'il y ait évidence de rotation et d'inversion pour les deux catégories de monomère, il nous est difficile d'appliquer un modèle car nous ne disposons pas d'un nombre suffisant de fréquences. Considérons cependant l'espèce qui présente le doublet fondamental à 966,5 et 968,5 cm^{-1}. Nous sommes amenée à supposer, pour expliquer la présence d'un doublet $R(0_0^-)$, que le niveau K=0, J=1 est dédoublé. Nous considérons alors le diagramme de niveau présenté pour le site D_{3h} (fig.II.23, p95). Pour expliquer un dédoublement faible de K=0 J=1 (2 cm^{-1}), il faut se placer très près de la rotation libre. Les valeurs qui semblent convenir le mieux sont présentées dans la table II.11.

Table II.11 - Rotation dans le néon (cm^{-1})

	Raie de vibration rotation	ν_{exp}	ν_{calc}
	$Q(1_1^+)$	950	
	$P(1_0^+)$	955	958,7
	$R(0_0^-)$	966,5	966,5
		968,5	969
	$Q(1_1^-)$	977	
	$R(1_1^+)$	987,5	
Paramètres ajustés	centre de bande	963,5	962
	E_{inv}	27	27
	Paramètre de barrière K		0,4

Une explication de la présence de deux systèmes de raies dans le néon, serait la coexistence des deux phases hexagonale compacte et cubique à faces centrées, ce qui n'est pas impossible (chapitre I). La présence d'une seconde espèce piégée, telle que N_2 ou O_2 favorise la phase hexagonale, ce qui concorde bien avec les résultats observés. Au cours d'un recuit, la phase cubique (correspondant à la raie à 961 cm^{-1}) serait au contraire favorisée. Cette coexistence de structures locales différentes dans les solides polycristallins est, par ailleurs, un fait généralement observé [43].

La détermination du paramètre K de la barrière à la rotation dans les matrices de gaz rare permet d'obtenir à partir des équations 1, 2 et 3 une valeur du moment hexadécapolaire de NH_3 considérée comme molécule diatomique (table II.12).

Table II.12 - Valeurs de Hd

Solvant	Ne	Ar	Kr	Xe
$K(cm^{-1})$	4	23,8	29,7	51,5
$Hd \times 10^{42}$ esu cm^4	- 1,8	- 0,6	- 0,75	- 1,32

Nous pouvons considérer que $-1,1\ 10^{-42}$ esu cm^4 est un ordre de grandeur compatible avec les moments hexadécapolaires connus d'autres molécules [55].

HCl	+ 3,9	10^{-42} esu cm^4
CH_4	- 6	10^{-42} esu cm^4
NH_4^+	- 6,25	10^{-42} esu cm^4

Remarquons que la barrière à la rotation croît du néon au xénon, le facteur encombrement stérique n'intervient donc pas en priorité pour la gêne à la rotation.

b) Libration

Dans les matrices moléculaires étudiées, l'ammoniac effectue un mouvement de libration. Les satellites de libration sont situés à 174 cm^{-1} dans N_2 et probablement 35 cm^{-1} dans CH_4 de la raie fondamentale. Malheureusement, la symétrie du site étant S_6 pour l'azote et C_3 pour CH_4 (chapitre I), nous ne pouvons pas appliquer la théorie précédente. Il est cependant possible d'évaluer, dans le modèle de Pauling [69], la barrière à la rotation en utilisant la formule :

$$\nu_o = \frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{V_o}{I}}$$

ν_0 = fréquence de libration ;

I = moment d'inertie de la molécule ($=I_B$) ;

V_0 = hauteur de la barrière de potentiel.

$$V_0 \simeq \begin{cases} 380\ cm^{-1} & \text{dans } N_2 \\ 15\ cm^{-1} & \text{dans } CH_4 \end{cases}$$

Dans l'azote, où la barrière est haute, l'élargissement de la raie fondamentale, qui est très semblable à celui des raies correspondant aux polymères pourrait provenir simplement du couplage avec les phonons du réseau [78].

Pour CH_4 où la barrière trouvée est bien inférieure à celle obtenue dans les matrices de gaz rares, la rotation devrait être permise. Il est plus probable que les raies situées vers 1025 cm^{-1} dans CH_4 n'appartiennet pas, en fait, au satellite de libration.

c) Variation de la fréquence de vibration

Si l'on calcule $\Delta\nu_v$ par la théorie de H. Friedmann et S. Kimel, en négligeant la contribution dynamique, beaucoup plus faible que la contribution statique, nous trouvons des fréquences déplacées vers le rouge. Or, les déplacements observés sont tous vers les grandes fréquences (table II.13). Nous pouvons conclure que les forces répulsives sont ici prépondérantes ; elles décroissent, bien entendu, lorsque la maille du réseau augmente c'est-à-dire de l'argon au xénon. (figure II.24)

Table III.13- Déplacement des fréquences de vibration (cm^{-1})

Solvant	Ne	Ar	Kr	Xe	N_2	CH_4
$\Delta\nu_v$ exp	+ 11 + 6,1	+ 18	+ 16,5	+ 14,6	+ 19,5	+ 30
$\Delta\nu_v$ calc statique	- 1,13	- 3,77	- 4,42	- 4,95	- 11,01	- 15,10
a (Å)	1,6	1,9	2,0	2,2	2,0	2,1
$\Delta\nu_v$ Bauer-Magat	+ 21,8	+ 12,6	+ 10,8	+ 8,12	+ 10,8	+ 10,6

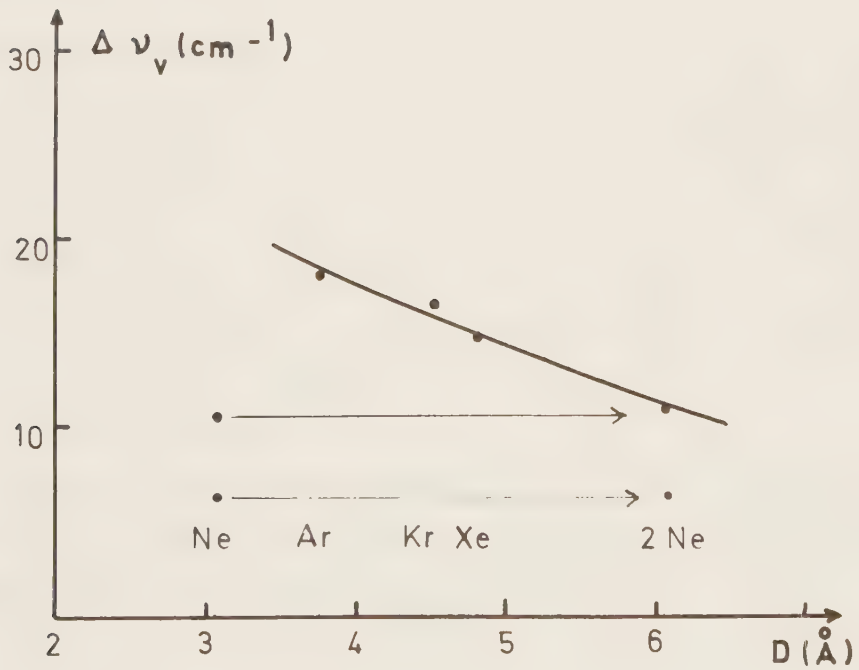


Figure II.24 - Déplacement vibrationnel en fonction du diamètre du site substitutionnel.

Par contre, par analogie avec le déplacement vers le bleu des fréquences d'absorption infrarouge d'ions complexes en solutions solides [79a], nous pouvons essayer d'appliquer la formule de Bauer Magat à notre système :

$$\frac{\Delta \nu_v}{\nu_0} = \frac{n^2-1}{2n^2+1} \quad \frac{1}{4\pi^2 a^3 \nu_0^2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q}\right)^2$$

où est le rayon de la cavité ;
est la fréquence non perturbée.

La force de l'oscillateur est connue pour NH_3 : 138,5 esu $\mathring{A}^{-1}$ [13]

Les indices de réfraction, égaux à la racine carrée de la constante diélectrique statique sont voisins de 1,25. Les résultats obtenus figurent dans la table II.13.

Nous constatons que, pour les gaz rares, Ar, Kr et Xe, la progression des déplacements et l'ordre de grandeur sont bien respectés.

Par contre, le déplacement dans le néon, plus faible que dans le xénon paraît parfaitement anormal. Cependant, il est possible que la molécule d'ammoniac, de rayon de Van der Waals 2,19 Å ne puisse pas se loger dans un site substitutionnel simple du néon qui a pour rayon 1,6 Å. On peut supposer qu'elle occupe la place d'une sphère de rayon double. En portant les points correspondants sur la courbe représentant le déplacement de fréquence en fonction du diamètre du site (figure II.24) les points, ou du moins l'un des deux, se place correctement à la suite des points correspondant aux autres gaz rares. Cette possibilité pour la molécule NH_3 d'occuper un site multiple dans le réseau de néon ne paraît pas irréalisable compte tenu de la faible énergie de cohésion du cristal de néon relativement aux autres gaz rares (chapitre I p25)

D) AUTRES PHENOMENES OBSERVES

I - L'inversion

En règle générale, pour la vibration et la rotation, une molécule peut être considérée comme un système de masses ponctuelles, les atomes, placés dans un champ de force dérivé d'un potentiel qui dépend de leurs positions relatives. Les atomes ont une position stable d'équilibre et le mouvement peut être considéré dans une bonne approximation, comme composé des vibrations normales de cette configuration ainsi que de la translation et la rotation de l'ensemble de la configuration. Dans quelques cas, ce schéma ne fournit pas une bonne approximation car des vibrations de très grande amplitude doivent être considérées et il peut exister plus d'une configuration d'équilibre à l'intérieur de leurs limites. Il est encore, en général, vrai que le mouvement peut être considéré comme composé de vibrations rapides d'une configuration qui change plus lentement.

Dans le cas de NH_3, il existe deux positions d'équilibre, l'atome d'azote pouvant être de part ou d'autre du plan des trois atomes d'hydrogène. La fonction potentielle de la vibration menant à cette inversion (ν_2) est en général considérée comme étant du second degré, les deux puits étant séparés par une barrière qui gêne le passage d'une configuration à l'autre. Les niveaux vibrationnels sont dédoublés : un niveau est symétrique, l'autre antisymétrique dans l'inversion. Le dédoublement croît de façon monotone avec le nombre quantique de vibration (chapitre I).

Des nombreux calculs effectués [14-15-80], nous retenons que les niveaux ne sont pas particulièrement sensibles à la forme de la fonction potentielle. D'autre part, l'inversion est sensible à la perturbation apportée par un solvant liquide [81]. En particulier, dans NH_3 solide, l'inversion n'a pu être mise en évidence.

Rappelons que, dans le gaz, les écarts d'inversion sont les suivants

(11) $\nu_2 = 0$ 0,8 cm^{-1}

$\nu_2 = 1$ 35,8 cm^{-1}

ce qui correspond à une barrière de potentiel de 2072 cm^{-1} (15).

Nous évaluons la hauteur de la barrière avec le modèle de Dennison (80a), qui se ramène à la formule simplifiée (7)

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_2} = \frac{1}{\pi} \exp \frac{-(V_0 - \nu_2)}{528}$$

où $\Delta\nu$ est le dédoublement d'inversion ;

V_0 est la hauteur de la barrière au-dessus du niveau fondamental (en cm^{-1}) (figure II.25).

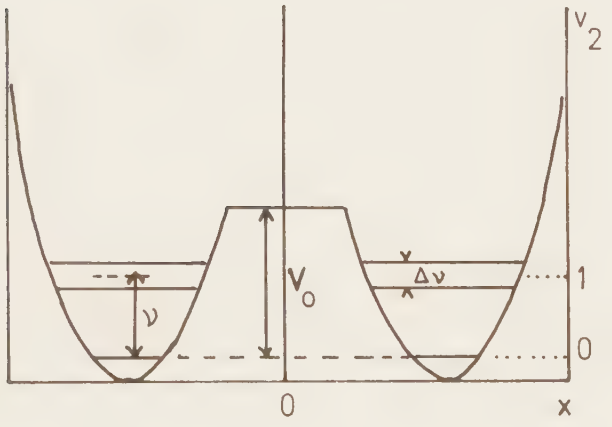


Figure II.25 - Modèle de potentiel pour l'inversion de NH_3.

La table II.14 présente les résultats obtenus.

Table II.14 - Barrière à l'inversion dans les gaz rares

	Gaz	Ne	Ar	Kr	Xe
$\nu(cm^{-1})$	950	961	968	966	964
$E_{inv}(cm^{-1})$	36,3	27	26,6	24,5	24,8
$V_0(cm^{-1})$	2074	2242	2261	2302	2292

L'écart d'inversion, plus fort dans le néon que dans les autres gaz rares, confirme l'hypothèse d'un site plus grand qu'un simple site substitutionnel.

Dans les cas où l'inversion n'est pas observée, ce qui peut correspondre à un dédoublement inférieur à 0.5 cm^{-1}, dans l'azote et CH_4, la barrière de potentiel doit être supérieure à 4370 cm^{-1}.

II - La conversion de spin nucléaire

Depuis la découverte de l'ortho et du para hydrogène par Giauque et Jonhston en 1928, une attention considérable a été donnée au phénomène de conversion de spin nucléaire. Il n'a été possible de préparer des isomères séparés, en phase gazeuse, que pour H_2, D_2 et T_2. Pour ces molécules, les théories et les résultats expérimentaux sont nombreux. Pour d'autres molécules, telles que CH_4, CH_2O, H_2O, CH_3D, H_2CO et NH_3, il n'a pas été possible de fabriquer des mélanges non équilibrés en phase gazeuse.

En effet, pour les niveaux d'énergie de rotation des molécules à noyaux identiques, le principe de Pauli place de sévères restrictions sur les états de spins nucléaires possibles : la fonction d'onde totale doit être antisymétrique dans un échange de protons et seulement certaines combinaisons des spins sont possibles.

Dans le cas bien connu de l'hydrogène, seuls les états de spin singulet(I=0) sont possibles pour J pair (parahydrogène) et les états triplets (I=1) sont associés aux J impairs (orthohydrogène). Les états ortho et para sont donc séparés en énergie d'au moins un quantum de rotation. Il n'existe pas d'états rotationels identiques en énergie de spin différent, ce qui empêche un mélange appréciable des fonctions d'onde de deux espèces. Cela explique la conversion lente à l'état gazeux (plusieurs mois) et à température ordinaire.

Au contraire, dans les autres molécules précitées, il existe une dégénérescence d'énergie entre des états d'espèces de spin nucléaire différentes.

Pour CH_4 [82a.b] par exemple : J = 0 (I=2) symétrie A (méta)
J = 1 (I=1) symétrie F (ortho)
J = 2 (I=1,0) F + E (para)
J ≥ 6 (I=1,0 et 2)

Donc, dès que J ≥ 2 il existe un mélange des fonctions d'ondes, induit par interaction spin-rotation ou spin-spin, qui permet la conversion entre états de spins nucléaires différents. Le calcul est complexe [84], mais les résultats expérimentaux montrent qu'à 1 atmosphère et à température ordinaire la conversion, pour CH_4, s'effectue en un temps inférieur à 1 min et il n'est pas possible de mettre en évidence des mélanges enrichis en une espèce particulière.

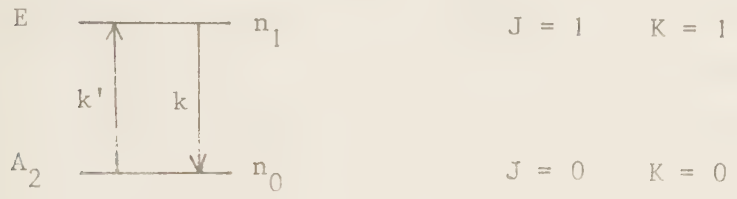
De même pour NH_3 : J = 0 (I=3/2) symétrie A
J = 1 (I=1/2) symétrie A + E

Donc, dès le niveau J = 1, les fonctions d'onde sont mélangées.

Cependant, à très basse température, seuls les niveaux les plus bas sont peuplés de façon appréciable et il existe beaucoup moins de niveau d'énergie voisine correspondant à des espèces de spin nucléaire différentes. Il est concevable alors que la conversion soit beaucoup plus lente. En effet, la spectroscopie d'absorption I.R a permis de mettre en évidence cette conversion pour des molécules piégées dans des matrices de gaz rare à basse température, dans les cas où ces molécules effectuent un mouvement de rotation : CH_4 [82 a.b.c], H_2O [83.84.85], NH_3 [84.85], etc...

Pour CH_4 [82d] la conversion triplet-singulet qui correspond à la relaxation rotationnelle J = 1 → J = 0, suit une cinétique du premier ordre avec un temps de l'ordre de 90 mn. De même que dans le cas de H_2O [83], une impureté paramagnétique, telle que l'oxygène, catalyse efficacement cette conversion, (avec H_2O l'autre espèce n'est plus visible). En effet, une impureté paramagnétique crée une perturbation ; le gradient du champ magnétique produit une interaction différente selon les spins des noyaux et peut permettre le passage d'une espèce à une autre par un processus d'échange avec le réseau, à un phonon par exemple [82 d]. La cinétique de conversion est alors plus complexe. Par contre, une impureté telle que l'azote n'a pas de conséquence aussi évidente.

Pour NH_3 dans lez gaz rares, nous observons très nettement à 8 K la conversion de spin nucléaire de l'espèce A_2 à l'espèce E. Le processus semble être du premier ordre :



Soit N le nombre total de molécules :

n_0 le nombre dans l'état K = 0 J = 0
n_1 le nombre dans l'état K = 1 J = 1
} $n_1 + n_0 = N$

Nous pouvons suivre l'évolution du nombre des molécules par la variation d'intensité d'absorption I des raies suivantes :

pour n_1 la raie $Q(1_1^+)$: $I_1 \propto n_1$

pour n_0 la raie $R(0_0^-)$: $I_0 \propto n_0$

La conversion de spin nucléaire étant plus rapide quand la température croît, pour peupler le niveau J = K = 1, nous effectuons donc un recuit de l'échantillon. A l'instant de la trempe (t=0), la population n_1 de J = K = 1 est inférieure à ce qui est monté thermiquement à la température du recuit, mais bien supérieure à la population que donnerait la distribution de Boltzmann à 8 K ($\frac{n_1^\infty}{n_0} \simeq 10$ % à 8 K)

Une cinétique du premier ordre correspond pour n_1 à l'expression suivante :

$$n_1 = A e^{-t/\tau} + n_1^\infty$$

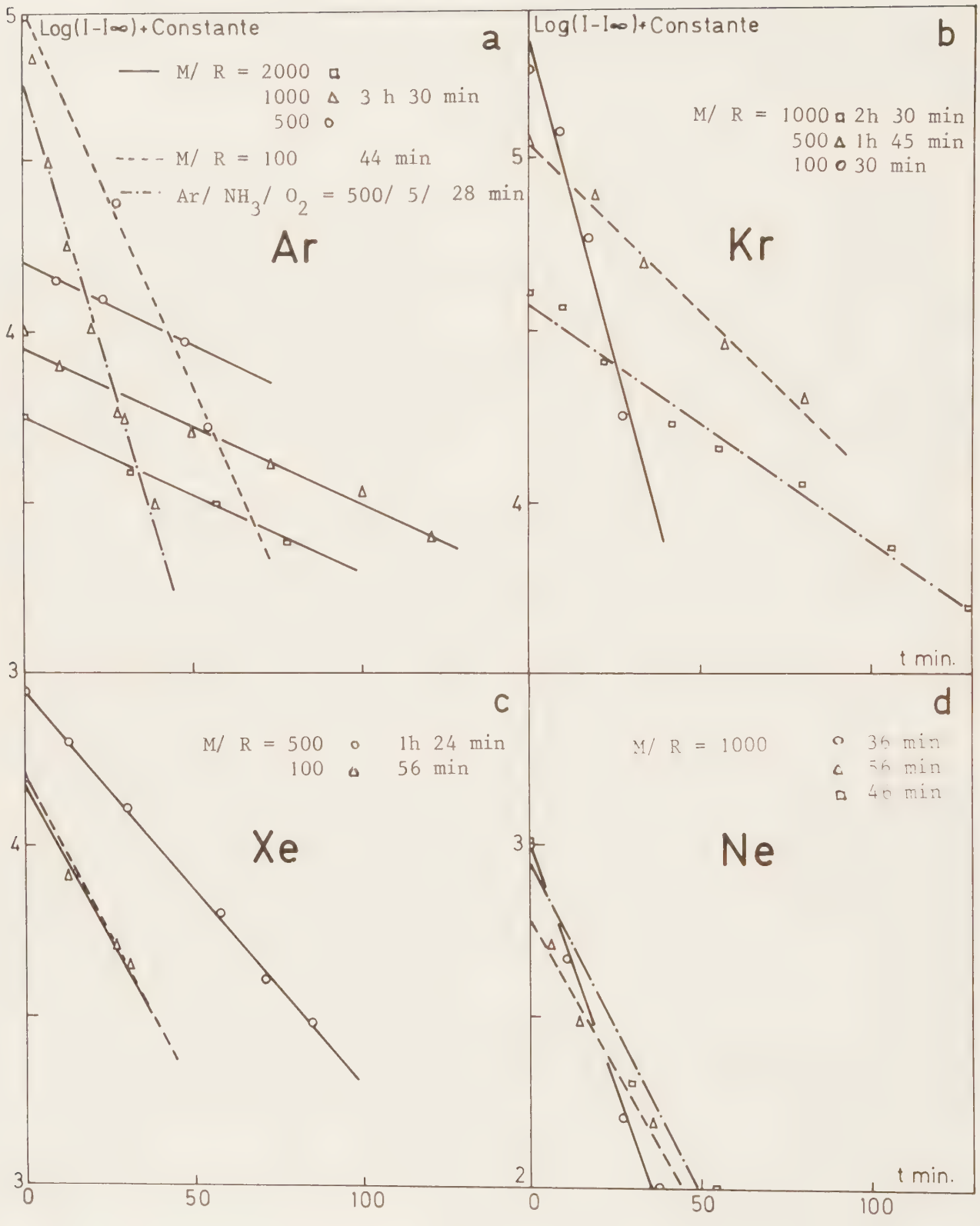


Figure II. 26 - Conversion de spin nucléaire

Sur le diagramme de la figure II.26, nous avons tracé en fonction du temps, à une constante additive près, le logarithme népérien de la différence des intensités d'absorption au temps t et au temps infini $Log(I_t - I_{t\infty})$. Dans la plupart des cas, les points se situent grossièrement sur des droites Pour les solutions diluées ($M/R \lesssim 500$) dans l'argon, le krypton ou le xénon, le temps est long ($\tau > 1h$). Lorsque la concentration croît, la conversion devient plus rapide. Quant à l'oxygène , nous vérifions qu'il est effectivement un catalyseur de cette conversion. La table II.15 résume les résultats obtenus.

Table II.15 - Conversion de spin nucléaire

Matrice	M/R	Impureté	Temps
Ar	2000	0	3h 30
	500	0	3h 30
	100	0	45 min
	1000	$Ar/N_2 = 100$	3h 30 min
	500	$Ar/O_2 = 100$	28 min
Kr	1000	0	2h 30
	500	0	1h 45
	100	0	30 min
Xe	500	0	1h 24
	100		56 min
Ne	1000	0	34 min
			46 min
			56 min

Pour le néon, où il n'est pas possible d'effectuer un recuit pour peupler le niveau J = 1, K = 1 et où les dépôts doivent être lents, à cause de la formation des polymères, les mesures ne sont pas significatives car la conversion s'effectue pendant le dépôt.

A part cela, la divergence de certains résultats peut s'expliquer par une légère différence de température d'un échantillon à un autre. En effet, la conversion paraît très sensible à la température et d'un montage à l'autre du porte échantillon, il peut y avoir quelques degrés d'écart dans les températures de la lame support de dépôt.

L'observation de cette conversion de spin nucléaire,lente en matrice à basse température, est intéressante pour l'éventuelle préparation de mélanges enrichis en un isomère, par une photolyse infrarouge sélective, par exemple.

III - Dimères NH_3-NH_3 et NH_3-H_2O

Les systèmes qui forment en solution des liaisons hydrogène présentent en spectroscopie infrarouge des caractéristiques bien connues : la vibration de valence de l'hydrogène se déplace vers les basses fréquences tandis que croît le degré de polymérisation,alors que les vibrations de déformation impliquées dans la liaison hydrogène se déplacent vers les hautes fréquences (86.88.89). Le coefficient d'absorption des dimères est bien supérieur à celui du monomère, il croît d'ailleurs quand le degré de polymérisation croît.

Pour l'ammoniac, une étude de la liaison hydrogène à l'état gazeux (90) dans la région 3μ a permis de déterminer l'énergie de liaison : 4,5±0.4 kcal/mole et le facteur par lequel l'intensité intégrée est multipliée : ce facteur est égal à 25. Mais de même que pour HCl (87 a,b,c), il n'existe pas de relation évidente entre les dimères observés en phase gazeuse et en phase solide.

La technique des matrices qui permet d'isoler le dimère, ou un plus haut polymère est un outil précieux dans l'étude des polymérisations. Les études ont porté en particulier sur CH_3OH (86a), H_2O (86b) et les hydracides (87a,b,c) en matrice de gaz rare.

Les fréquences observées dans les différentes matrices, pour ces deux polymères sont données dans la table II.16 :

Table II.16 - Fréquences d'absorption des dimères NH_3-NH_3 et NH_3-H_2O (cm^{-1})

	Ar	Kr	Xe	Ne	N_2	CH_4
NH_3-NH_3	998,8	998	996	1019 1024	986 1004	1001
NH_3-H_2O	1035	1034,5	1033,5	1032	1034	1030

Pour les dimères possibles entre NH_3 et H_2O plusieurs structures sont possibles (figure II.27). Les energies de dimérisation en phase gazeuse ont été calculées [91] (table II.17).

Dans tous les cas, excepté dans l'azote et le néon, le dimère $(NH_3)_2$ semble présenter une seule absorption. Sa structure serait donc cyclique bien que l'énergie de dimérisation calculée pour le gaz soit la plus forte pour la forme linéaire. Il n'est cependant pas totalement exclu qu'une seconde raie, due au dimère, beaucoup plus faible que la première, soit présente dans les spectres et masquée par les nombreuses autres absorptions.

Dans l'azote, le dimère présente deux raies d'absorption d'intensité égale ; la structure la plus probable est la forme linéaire de plus forte énergie de liaison. Pourtant, la forme bifurquée serait la plus proche de l'arrangement correspondant au solide pur. Les deux fréquences dans le néon peuvent être dues à la présence des deux espèces.

Quant au dimère NH_3-H_2O, qui semble présenter dans toutes les matrices une seule fréquence d'absorption, sa structure la plus probable est la forme linéaire. Il a effectivement une énergie de liaison plus forte que les autres formes.

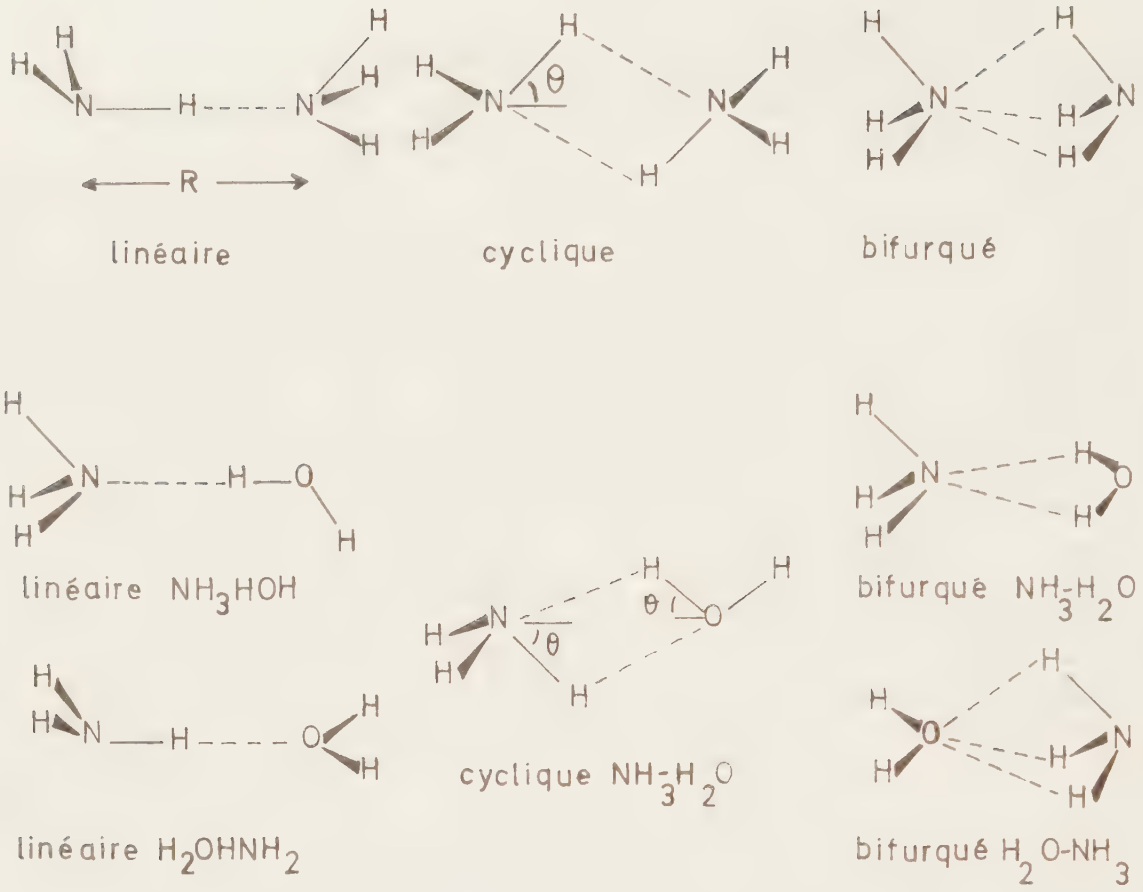


Fig.II·27 - Structures possibles des dimères $(NH_3)_2$ et NH_3H_2O

Table II.17 - Energies de dimérisation.

Système		R	θ°	ΔE kcal
$(NH_3)_2$	linéaire	2.82		3,69
$(NH_3)_2$	cyclique	2,80	60	0,5
$(NH_3)_2$	bifurqué	3,0		0,2
$(NH_3$-HOH	linéaire	2,64		10,51
H_2N-OH_2	linéaire	2,83		1,26
NH_3-H_2O	cyclique	2,4	60	1,5
NH_3-H_2O	bifurqué	2,60		5,32
H_2O-NH_3	bifurqué	2,80		1,30

IV - Double dopage en matrice d'argon

Nous avons vu que la présence d'un second soluté X dans la matrice provoque l'apparition d'une raie nouvelle, fine en général ($\Delta\nu_{1/2} \lesssim 2\ cm^{-1}$) qui s'élargit reversiblement avec la température. Cette raie peut être due à l'absorption, déplacée en fréquence, d'une molécule NH_3 possédant onze premiers voisins d'argon, le douzième étant remplacé par l'impureté X.

L'intensité non négligeable de cette nouvelle raie peut s'expliquer par un calcul simple de probabilités. Pour une concentration assez faible d'impureté X, il se forme un nombre non négligeable d'espèces NH_3-X, isolées dans la matrice. Des calculs statistiques permettent de déterminer la probabilité, dans un réseau contenant deux types X et Y d'atomes, distribués au hasard, d'obtenir des ensembles de 1, 2 ou 3 atomes de type X isolés dans le réseau formé par les atomes Y [92 a,b]. En particulier, la probabilité de trouver une paire de molécules à une distance r (premier voisin) sans autre molécule de même espèce en premier voisin de l'une ou l'autre est [92 b] :

$$D_1 = 12p\ (1-p)^{18}$$

p est la concentration moléculaire de l'échantillon.

Prenons par exemple l'échantillon $NH_3/O_2/A$ = 1/5/500, (figure II.9); la formation d'une paire de molécules de solutés est alors calculée pour la concentration $\frac{6}{500}$:

$$D_1 = 11{,}5\ \%$$

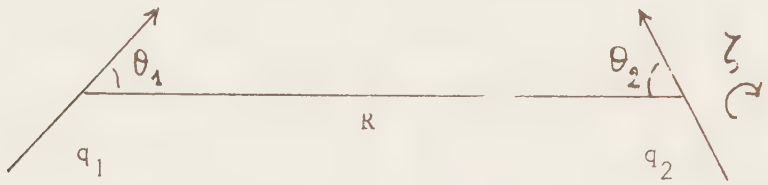
Mais, parmi ces dimères, la probabilité pour que le dimère soit NH_3-O_2 est de $\frac{1}{3{,}6}$. La probabilité produit est alors 3,2 %, pour une probabilité de monomère de 96,8 %.

Si nous supposons que l'intensité d'absorption de NH_3 monomère en matrice est peu changée quand un atome d'argon est remplacé par un atome d'oxygène, nous déterminons expérimentalement le pourcentage d'espèce NH_3-X, relativement au monomère : 3,8 %. La concordance de ces deux résultats confirme l'hypothèse de la molécule NH_3 piégée dans un site où l'un des atomes d'argon

est remplacé par le second dopant.

A partir de ce modèle, nous pouvons considérer que la fréquence ν_2 de NH_3 dans un tel site est alors déplacée par rapport à la fréquence dans l'argon pur de la valeur apportée par la perturbation due à l'impureté.

Très simplement, par des calculs d'interaction dipole-dipole, dipole-quadrupole [94], nous pouvons calculer la fréquence obtenue dans ce modèle.



L'énergie d'interaction U_{12} entre deux distributions de charge q_1 et q_2 où ζ définit l'angle des plans formés par les axes des molécules 1 et 2 et la ligne joignant les centres s'écrit :

$$U_{12} = \frac{q_1 q_2}{R} + \frac{1}{R^2}\left[q_1 \mu_2 \cos\theta_2 + q_2 \mu_1 \cos\theta_1 \right]$$

$$+ \frac{1}{2R^3}\left[q_1 \Theta_2 (3\cos^2\theta_1 - 1) + q_2 \Theta_1 (3\cos^2\theta_2 - 1) \right]$$

$$+ \frac{\mu_1 \mu_2}{R^3}\left[2\cos\theta_1 \cos\theta_2 + \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\zeta \right]$$

$$+ \frac{1}{R^4}\left[q_1 \Omega_2 (5\cos^3\theta_2 - 3\cos\theta_2) + q_2 \Omega_1 (5\cos^3\theta_1 - 3\cos\theta_1) \right]$$

$$+ \frac{3}{2R^4}\left[\mu_1 \Theta_2 \left\{ \cos\theta_1 (3\cos^2\theta_2 - 1) + 2\sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\theta_2 \cos\zeta \right\} \right.$$

$$\left. + \mu_2 \Theta_1 \left\{ \cos\theta_2 (3\cos^2\theta_1 - 1) + 2\sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\theta_1 \cos\zeta \right\} \right]$$

$$+\frac{3\Theta_1\Theta_2}{4R^5}\left[1-5\cos^2\theta_1-5\cos^2\theta_2+17\cos^2\theta_1\cos^2\theta_2\right.$$
$$\left.+2\sin^2\theta_1\sin^2\theta_2\cos^2\zeta+16\sin\theta_1\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\zeta+\dots\right]$$

μ : moment dipolaire

Θ : moment quadrupolaire

Ω : moment octopolaire

Donc l'énergie d'interaction entre deux dipoles de charge nulle est donnée par :

$$E_{12} = \frac{\mu_1\mu_2}{R^3}\ \{2\cos\theta,\ \cos\theta_2 + \sin\theta_1\ \sin\theta_2\ \cos\zeta\}$$

Les orientations relatives favorables pour les interactions dipole-dipole, donnant le maximum d'attraction sont les suivantes :

$\longrightarrow\!\!\longleftarrow$ ou $\longrightarrow\!\!\longleftarrow$ $\qquad E_{12} = -\frac{2\,\mu_1\mu_2}{R^3}$

$\theta_1 = 0$ $\qquad \theta_1 = \frac{\Pi}{2}$ $\quad \theta_2 = \frac{\Pi}{2}$

$\theta_2 = \Pi$ $\qquad \zeta = \Pi$

En particulier, la variation de la fréquence de vibration d'une molécule (indicée 2) dont le moment dipolaire change de $\Delta\mu_2$ entre le niveau fondamental et le premier niveau vibrationnel et soumise à l'action d'un dipole μ_1 situé à une distance R est donnée par la relation :

$$\Delta\nu_{cm}^{-1} = -\frac{2\,\mu_1\Delta\mu_2}{R^3hc}$$

Pour les interactions dipole-quadrupole, c'est le terme suivant qui intervient :

$$\frac{3}{R^4}\,\mu_1\Theta_2\left\{\cos\theta_1\,(3\cos^2\theta_2-1)+2\sin\theta_1\sin\theta_2\cos\zeta\right\}$$

On peut montrer [94] que le maximum d'interaction s'obtient quand la partie angulaire de l'expression est égale à $-\frac{2}{\sqrt{5}}$. Donc :

$$\Delta\nu_{cm}^{-1} = -\frac{3\Delta\mu_2\Theta_1}{2R^4hc} \times \frac{2}{\sqrt{5}} = -1{,}335\frac{\Delta\mu_2\Theta_1}{R^4hc}$$

Nous utilisons pour les calculs soit les valeurs recommandées par Stogryn etcoll.[93], soit les valeurs des auteurs considérés par Shurvell et coll.[94b] (table II.18).

Table II.18 - Expériences de double dopage

Dopant	μ 10^{18} esu cm	Θ 10^{26} esu cm^2 93	94b	$\Delta\nu_{calc}$ (cm^{-1}) $\mu - \mu$	$\mu - \Theta$	$\Delta\nu_{tot}$	ν_{exp}	$\Delta\nu_{exp}$
							967,5	0
N_2		- 1,52			- 11,2	- 11,2	972	+ 4,5
			0,86		+ 6,33	+ 6,33		
CO_2		- 4,3			- 31,8	- 31,8	996,6	+29,1
			+ 1,8		+ 13,3	+ 13,3		
O_2		- 0,39			- 2,8	- 2,8	968,1	+ 0,6
			0,30		+ 2,1	+ 2,1		
NH_3	1,84	- 1		+ 96	+ 7,5	113,5	998	30,5
H_2O	1,47	- 0,74		+ 76,7	- 0,74	76	1035	67,5

Nous pouvons constater que les valeurs des quadrupôles recommandées par Stogryn et coll. donnent des déplacements de fréquence opposés à ceux qui sont observés. Cependant, nous ne pouvons rien conclure car les valeurs des quadrupoles données par la littérature sont extrêmement divergentes et par leur signe et par leur module [93]. Pour les dimères NH_3-NH_3 et NH_3-H_2O, l'interaction

dipole-dipole donne le sens du déplacement mais la liaison hydrogène qui lie les deux molécules ne se réduit pas à une simple interaction dipole-dipole. De plus, dans tous les cas, il subsiste un déplacement vibrationnel dû à la matrice qui n'est pas nécessairement identique à celui du monomère.

CHAPITRE III - RELAXATION VIBRATIONNELLE DE NH_3 PIEGE EN MATRICE ETUDE PAR UNE METHODE DE DOUBLE RESONANCE INFRAROUGE

A) INTRODUCTION

I - EXPERIENCE D'IRRADIATION D'UN GAZ PAR UN LASER INFRAROUGE

Le développement récent des lasers infrarouge de grande puissance en fonctionnement continu ou en fonctionnement déclenché a stimulé l'intérêt des spectroscopistes. Utilisant ces lasers comme sources d'excitation, ils étudient l'action sélective d'un rayonnement monochromatique sur un gaz moléculaire : c'est une méthode directe d'observation des durées de vie de molécules vibrationnellement excitées, par fluorescence induite ou double résonance.

Les premières expériences furent effectuées sur CO_2 [96] afin d'en étudier la relaxation vibrationnelle par la technique de fluorescence induite. Bien sûr, l'exacte résonance nécessaire entre les fréquences du laser excitateur et de la transition à étudier limite le choix des molécules. Cependant, de nombreuses molécules ont pu être soumises au rayonnement d'un laser à gaz carbonique [97] : CO_2, NH_3, SF_6, etc... Pour des molécules telles que HF [98], HBr [99], des lasers chimiques ont été utilisés.

L'action du laser sur un gaz ou un mélange gazeux peut conduire à différents résultats. Dans certains cas, une dissociation de la molécule a été observée pour une puissance de laser continue supérieure à 40 W. L'analyse de la fluorescence jaune obtenue en excitant le gaz NH_3, par un laser continu de 150 W par exemple, montre que la fluorescence la plus importante observée est due à la progression $(0, v_2', 0)$, $(0, 0, 0)$ du radical NH_2 [97a]. Un laser à CO_2 de puissance 100 W permet d'exciter BCl_3 à de hauts niveaux vibrationnels menant à la dissociation de la molécule [97g]. Dans le cas de composés hydrogénés du carbone, un véritable cracking de la molécule est observé avec formation de goudrons [97b].

Le rayonnement laser peut aussi être utilisé pour stimuler des réactions chimiques. De nombreux systèmes chimiques ont été ainsi étudiés [100], N_2F_4, BCl_3, SF_6, S_2H_4, PF_5. Dans le cas du système N_2F_4 + NO, l'émission de la molécule FNO est observée. La réaction d'initiation entre la molécule vibrationnellement excitée $N_2F_4^{\neq}$ et NO,

$$N_2F_4^{\neq} + 4NO \rightarrow 4FNO + N_2 ,$$

se produit spontanément dans toute la partie de la cellule irradiée par le laser, alors que, dans l'état fondamental, elle est largement endothermique. De même, la photocatalyse spécifique de la réaction du méthanol avec le brome [101] permet de séparer le deutérium de l'hydrogène : une irradiation de 60 sec à 90 W d'un mélange 1/1 = H_3COH/H_3COD, en présence de brome produit un enrichissement isotopique supérieur à 95 % en méthanol deutérié.

L'irradiation de gaz ou de substances gazeuses par un rayonnement laser ouvre aussi tout un champ de recherches pour la spectroscopie par laser : mesure de populations vibrationnelles [102], spectroscopie par effet Stark [103]. En particulier, l'étude du comportement spectroscopique des molécules, analysé en fonction du temps, est un moyen important d'investigation des transferts d'énergie et des processus de relaxation. Plusieurs sortes d'expériences peuvent être réalisées :

- excitation d'une fluorescence infrarouge [104] : l'impulsion de rayonnement infrarouge change la distribution des populations vibrationnelles et l'émission depuis les niveaux qui présentent alors une population excessive est analysée en fonction du temps ;

- expérience de double résonance infrarouge et microonde : l'excitation modulée s'effectue en infrarouge et les changements de population qui s'ensuivent sont étudiés par absorption microonde [97c-d] ;

- expérience de double résonance infrarouge : les changements de distribution des populations vibrationnelles et rotationnelles produits par une impulsion infrarouge sont étudiés par l'analyse de l'intensité de l'absorption infrarouge [105].

Dans le cas de l'ammoniac à l'état gazeux, l'étude de l'influence du rayonnement de lasers à CO_2 et à N_2O, sur les populations des niveaux d'inversion, a mis en évidence la saturation de l'absorption [106-107]. L'hexafluorure de soufre, objet de nombreuses études utilisant les lasers infrarouge a permis la mise en évidence de nombreux phénomènes intéressants [108]. Signalons en particulier l'expérience de double résonance infrarouge réalisée avec SF_6 gazeux par J.I. Steinfeld et coll. [109] : outre les transferts vibration-vibration très efficaces et le transfert vibration-translation du niveau ν_6

à 369 cm^{-1}, une relaxation plus lente est observée ; elle correspond au refroidissement en volume de la température de translation du gaz, principalement par conduction thermique.

II - DUREE DE VIE VIBRATIONNELLE DANS LES SOLIDES

A notre connaissance, jusque très récemment [110], aucune mesure directe de relaxation vibrationnelle dans les solides n'a été effectuée. Par contre, la relaxation électronique dans les solides a reçu une attention particulière ces dernières années, tant du point de vue expérimental, que du point de vue théorique [4-111].

Le modèle généralement adopté pour les processus non radiatifs, dans les solides aux basses températures, est le suivant :

considérons une molécule qui se trouve dans un état vibronique excité ; elle perd de l'énergie vibrationnelle, et se trouve alors au niveau v' = 0 de l'état électronique excité. Depuis cet état, elle subit une transition électronique et se retrouve à un état vibrationnel excité du niveau électronique fondamental. Finalement, l'excès d'énergie vibrationnelle de l'état électronique fondamental passe dans le milieu environnant. Il est en général admis que la perte d'énergie vibrationnelle est très rapide de sorte que la vitesse de transition non radiative est déterminée par l'étape de la transition électronique, qui est elle-même reliée au produit de l'élément de matrice de perturbation qui mélange les deux états électroniques et au facteur de Franck Condon correspondant.

Cependant, on a montré récemment qu'il est possible que la vitesse de transfert d'énergie vibrationnelle ne soit pas grande par rapport à celle de la transition électronique. On ne sait si la relaxation vibrationnelle intermoléculaire ou intramoléculaire est la plus efficace ou si les deux processus couplés interviennent.

Cependant, la plupart des travaux en UV a laissé supposer que la relaxation vibrationnelle de molécules dans les solides de Van der Waals est effectuée dans un temps court par rapport aux processus radiatifs et non radiatifs qui dépeuplent les niveaux électroniques (10^{-8} sec). Ceci semble vrai pour les molécules complexes, aussi bien que pour les molécules diatomiques.

Cependant, dans quelques cas, l'émission de la molécule électroniquement excitée n'a pas pour origine l'état vibrationnel le plus bas. La table III.1 en indique des exemples ainsi que la matrice dans laquelle le phénomène a été observé.

Table III.1 - Molécules diatomiques pour lesquelles une émission depuis v'≠0 a été observée (112)

Espèce piégée		Transition	Matrice	v' max observé
C_2	(a,b)	$A^3\Pi_g \rightarrow X^3\Pi_u$	Ar Kr Xe	1
CuO	(c)	$^2\Sigma \rightarrow {}^2\Pi$	Xe Kr	1
CH	(d)	$B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi$	Ar	1
N_2	(e)	$A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	Ar Kr Xe	6
	(f)	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$	Ne	2
OH	(g)	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$	Ne	2
OD	(g)	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$	Ne	4
O_2	(h)	$\Pi^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$	Xe	1
O_2^+	(h)	$A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g$	Ne	1
S_2	(i)	$B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_j^-$	Xe	1

Il est bien évident qu'une émission depuis un niveau vibrationnel différent du niveau fondamental (v' ≠ 0) indique une relaxation vibrationnelle plus lente ou du même ordre de grandeur que la relaxation électronique.

Si la durée de vie électronique est beaucoup plus courte que la relaxation vibrationnelle, les intensités observées pour les différentes progressions v" doivent refléter les vitesses différentes d'excitation. Si, au contraire, la durée de vie électronique est beaucoup plus longue que la relaxation vibrationnelle, toute l'émission doit provenir du niveau vibrationnel le plus bas de l'état électronique excité, et ceci quel que soit le niveau vibrationnel initial de l'état électronique excité. Dans ces deux cas extrêmes, la décroissance de fluorescence observée après arrêt de l'excitation, est exponentielle. Par contre, si ces deux temps sont voisins, la décroissance n'est plus exponentielle. Pour les bandes Vegard-Kaplan de l'azote piégé dans l'argon, le krypton et le xénon [112e], les décroissances depuis $v' > 0$ sont exponentielles et la relaxation vibrationnelle doit être plus longue que la relaxation électronique :

$$\tau_v > 0.4 \text{ sec}$$

Récemment, nous avons déterminé, par la technique de fluorescence induite par laser, en doublant la fréquence d'un laser à CO_2, la durée de vie vibrationnelle de CO en matrice inerte [110]. La valeur trouvée, qui dépend de certaines conditions d'expérience peut atteindre 15 ms, temps voisin de la durée de vie purement radiative de CO en phase gazeuse (33 ms). La même expérience, tentée avec NH_3 piégé en matrice inerte n'a pas permis de déceler de fluorescence et indique donc une durée de vie vibrationnelle inférieure à 500 µs.

III - RELAXATION VIBRATIONNELLE DE NH_3 GAZEUX

Malgré une durée de vie purement radiative de 66 msec à l'état gazeux, la vitesse de relaxation vibrationnelle de NH_3 en phase gazeuse, étudiée par la méthode de dispersion des vitesses ultrasoniques est extrêmement rapide. [113a-b-c]. Les modes vibrationnels, ainsi que les modes rotationnels d'ailleurs, se désexcitent en un temps inférieur à 2 ns, à température ordinaire et à pression atmosphérique, alors que, pour ND_3, le temps est environ dix fois supérieur, 13 ns [113b].

En règle générale, les composés dont la fréquence minimale de vibration est élevée possèdent des temps de relaxation longs ; NH_3 est une exception. Il semble probable que le phénomène d'inversion joue un certain rôle. En effet, le dédoublement des niveaux de la vibration ν_2 de ND_3 est environ le dixième de celui de NH_3 et ce facteur semble se retrouver dans les temps de relaxation.

Le mécanisme par lequel l'inversion peut influencer le transfert d'énergie n'est pas encore clair.

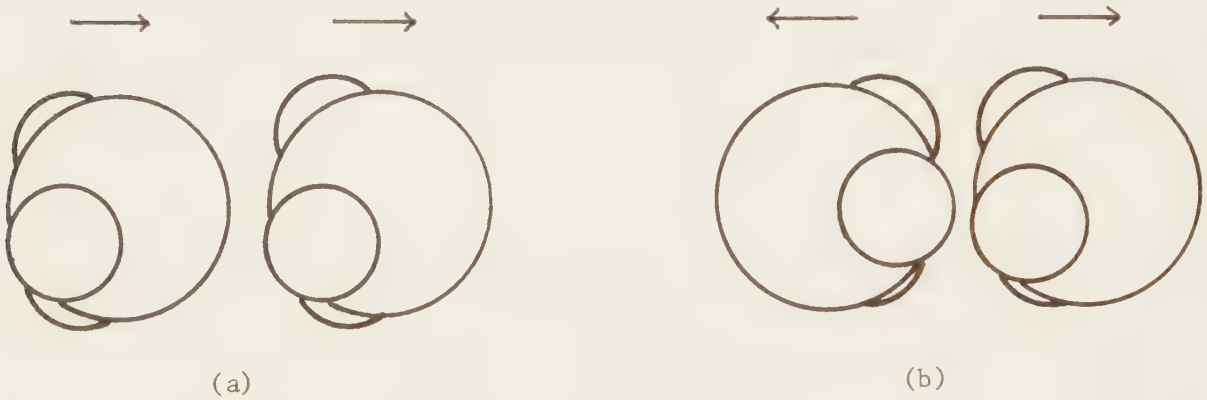


Figure III.1 - Rencontre entre deux molécules d'ammoniac

Une explication possible peut résider dans l'action de l'inversion sur la force agissant pendant un choc. Considérons l'approche de deux molécules d'ammoniac (figure III.1 a et b). Dans l'orientation relative(a) l'interaction dipole-dipole est attractive. Si,pendant le choc, une inversion se produit sans grand changement des positions relatives des centres de masse,l'interaction dipole-dipole devient repulsive (b). Bien que la fréquence d'inversion soit faible et, pour une molécule vibrationnellement excitée, corresponde à une ou deux inversions pendant un choc, l'effet ne sera pas simplement l'effet attractif d'un dipole oscillant. En effet, l'inversion n'est pas une oscillation ordinaire (cf chapitre I). La fonction d'onde de l'oscillateur correspondant est une fonction d'onde normale dans l'un ou l'autre des puits de potentiel. Ceci signifie que la probabilité pour les atomes d'hydrogène d'être dans l'une ou l'autre des configurations stables est beaucoup plus grande que la probabilité d'une configuration intermédiaire. La force intermoléculaire durant un choc où intervient

une inversion de la molécule a un caractère nettement impulsif. En général, la raison principale de l'inefficacité des chocs intermoléculaires dans la désexcitation des vibrations de grande fréquence est que cette force intermoléculaire varie beaucoup plus lentement avec le temps que ne le fait la position classique des noyaux en vibration. Tout accroissement dans la dépendance de la force en fonction du temps au cours d'un choc accroît donc la probabilité de transition vibrationnelle.

La relaxation plus rapide des molécules hydrogénées, par rapport aux autres molécules, pour une même fréquence minimale de vibration, s'explique par un phénomène analogue. Les vitesses de rotation des atomes extérieurs sont plus grandes que les vitesses relatives des centres de masse des molécules. Donc, pendant un choc, le potentiel intermoléculaire fluctue, de par l'interaction des atomes périphériques en rotation, durant un temps où le centre de masse se déplace peu. La force sur les atomes périphériques dépend alors du temps de façon plus aiguë que si la molécule ne tourne pas, ce qui peut provoquer un accroissement de la probabilité de transfert d'énergie vibrationnelle. C'est le cas de PH_3 et de PD_3 (20 et 34 ns [113b]), où le temps moyen pour une inversion est 10^4 fois celui de NH_3. L'inversion ne peut alors expliquer un temps court, qui est d'ailleurs le cas de toutes les molécules hydrogénées.

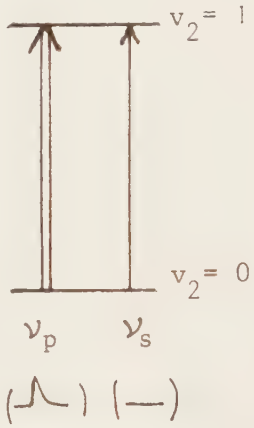
Il est donc légitime de penser que la vitesse élevée de la relaxation vibrationnelle de NH_3 en phase gazeuse est liée au mouvement des atomes d'hydrogène, rotation et/ou inversion de la molécule.

B) APPAREILLAGE

Le système "basses températures" est celui utilisé dans les expériences précédentes. Nous avons construit les lasers au laboratoire.

Deux lasers sont en effet nécessaires dans une expérience de double résonance :

- un laser déclenché ou laser pompe (ν_p) est destiné à exciter les molécules NH_3 de $v_2 = 0$ à $v_2 = 1$.
- un laser continu ou laser sonde (ν_s) surveille les variations de population provoquées par le laser pompe, en fonction du temps.



Les variations des populations des niveaux de la transition de NH_3 correspondant à ν_s et causées par l'impulsion ν_p, se traduisent par la variation du pourcentage du laser sonde absorbé. La méthode est donc plus sensible qu'une méthode de fluorescence pour déceler des variations de population. De plus, en faisant varier les fréquences ν_s et ν_p, il est possible d'explorer tout un domaine de fréquences bien déterminées. Malheureusement, cette expérience demande une mise en oeuvre encore plus complexe que pour la fluorescence.

1 - LASER CONTINU OU SONDE

La cavité laser de 145 cm de longueur est formée d'un tube à doubles parois refroidi par circulation d'eau, de diamètre intérieur 8 mm. Une extrêmité est fermée par un miroir concave de 4 m de focale. A l'autre extrêmité, une lame de NaCl, inclinée sous l'angle de Brewster, donne une polarisation verticale au faisceau laser. La dispersion des longueurs d'onde est effectuée par un ensemble de deux prismes placés sous l'incidence de Brewster et la cavité est fermée par un miroir doré plan. L'extraction est effectuée, soit par une lame de NaCl légèrement inclinée par rapport à l'axe de la cavité, soit par un miroir plan biseauté introduit plus ou moins dans le faisceau. Une pompe à palettes de 25 m^3/h permet d'assurer le flux du gaz

avec des pressions partielles de 1,1 torr de N_2, 1,3 torr de CO_2 et 1,4 torr d'He environ. Deux réserves de vide de 40 l chacune sont placées entre le tube laser et la pompe afin d'atténuer les fluctuations de pression. Les conditions de la décharge sont, en moyenne, une tension de 12 kV et un courant de 20 mA. La puissance de ce laser qui est de plusieurs watt, devra être fortement atténuée afin d'éviter un chauffage continu de l'échantillon.

Le point délicat est la stabilité de ce laser. Bien qu'il soit monté sur tubes de silice afin de minimiser les dilatations thermiques longitudinales du support, et placé sur des piliers de ciment par l'intermédiaire de coussins antivibration, il présente d'importantes fluctuations d'intensité très néfastes à la précision des mesures. Une autre cause certaine de l'instabilité du signal sonde reçu sur le détecteur est le long trajet effectué par le faisceau laser avant son impact sur l'échantillon (environ 5 m).

II - LASER DECLENCHE OU POMPE

Le tube laser, refroidi à l'eau, (longueur 155 cm, diamètre intérieur 8 mm) est fermé aux deux extrêmités par des lames de NaCl sous incidence de Brewster (polarisation verticale). Un miroir plan tournant, dont la vitesse peut varier de 40 à 200 hz permet de déclencher le signal. En général, nous travaillons à 200 hz. La dispersion est effectuée sur un réseau plan (miroitement à 10μ, 150 traits/mm). Un miroir plan doré, percé d'un trou central biseauté permet l'extraction d'une partie du faisceau. Le flux de gaz est plus rapide que dans le cas de la sonde, 180 m^3/h et les pressions partielles couramment utilisées sont : 1,8 torr de N_2, 3 torr de CO_2, 1,7 torr d'He. La décharge est alimentée sous 15 kV, ce qui maintient un courant de 20 mA.

La puissance crête est de 1 à 2 kW et les impulsions couramment utilisées durent 200 ns.

III - MONTAGE DE DOUBLE RESONANCE (figure III.2)

Les deux faisceaux laser sont envoyés simultanément sur l'échantillon en suivant les deux axes optiques du cryostat. Pour assurer une bonne coïncidence, un diaphragme est placé devant le porte échantillon ; il réduit la surface utile à environ 12 mm^2.

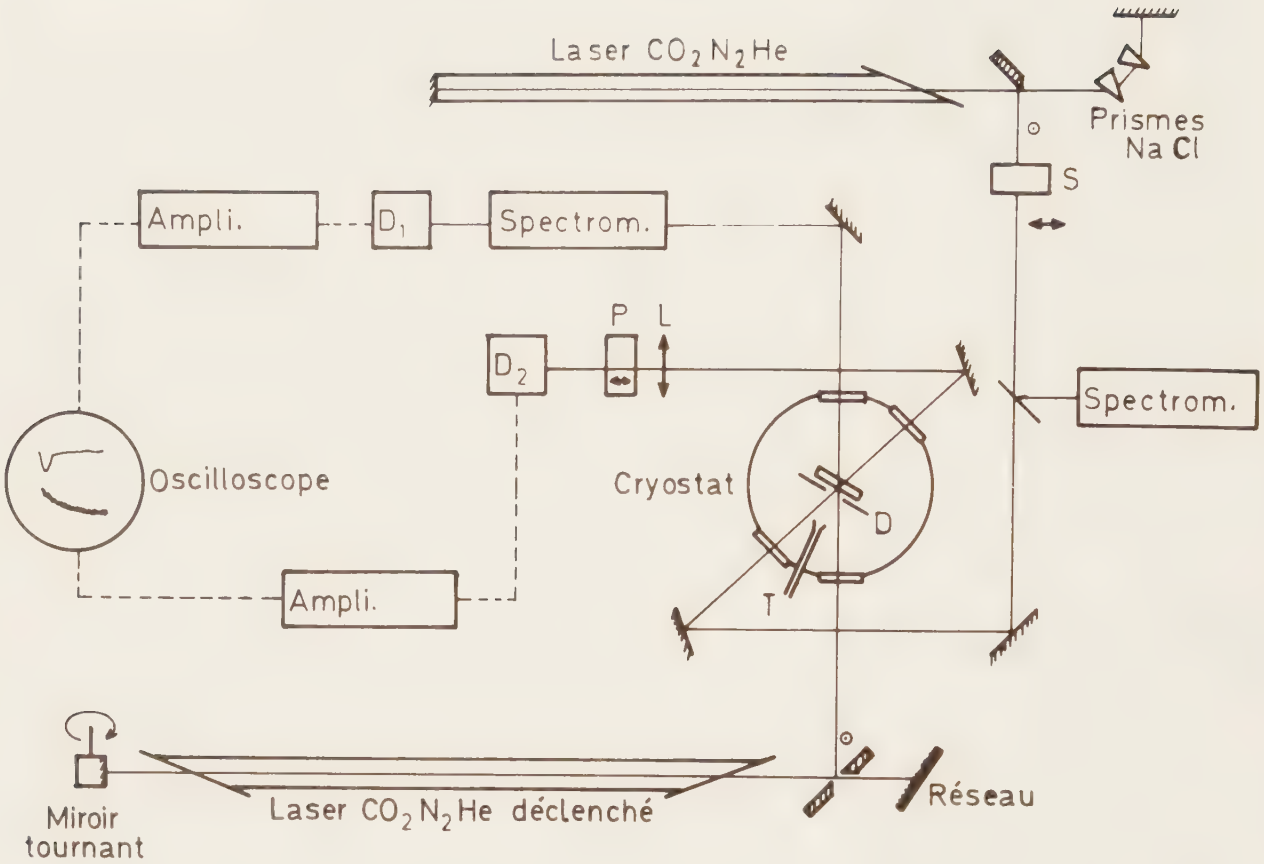


Figure III. 2 - Montage de double résonance

S : système de deux miroirs, tournant de 90° la polarisation du laser sonde

P : polariseur

L : lentille NaCl

D_1 : détecteur Ge-Cu refroidi à l'hydrogène liquide

D_2 : détecteur Ge-Au refroidi à l'azote liquide

T : tube de projection

D : diaphragme

Le spectromètre Beckman utilisé pour les études spectroscopiques permet de surveiller la longueur d'onde de la sonde. Après traversée de l'échantillon, le faisceau est reçu sur un détecteur Ge-Cu refroidi à l'hydrogène liquide. Dans les conditions de nos expériences, compte tenu de la résistance de charge du détecteur et de la chaîne d'amplification qui suit, (préampli 20 DB, ampli faible bruit 40 DB, ATNE), le temps de réponse du système est d'environ 500 ns. Juste avant l'échantillon, le faisceau laser est atténué par des lames de fluorine, jusqu'à une puissance inférieure à 0,5 W, pour éviter un chauffage continu de l'échantillon. Un calcul rapide montre qu'alors pour une couche d'argon à 8 K d'épaisseur 20μ, le réchauffement est inférieur à 0,5 K.

Le laser pompe après traversée de l'échantillon est reçu dans un spectromètre à réseau, fabriqué au laboratoire selon les plans de F. Legay, puis sur un détecteur Ge-Au refroidi à l'azote liquide. Ceci permet de surveiller sa fréquence et de voir le pourcentage absorbé. Un amplificateur transfert le signal à un oscilloscope à double trace, (Tektronix, modèle 555).

Le signal de"double résonance" doit donc être porté par le faisceau sonde. Malheureusement, un parasite important, dû à la diffusion du faisceau pompe par la surface imparfaite de la fenêtre support d'échantillon et, dans certains cas, par l'échantillon lui-même, sature les amplificateurs et créé une perturbation du signal sonde pendant plusieurs dizaines de microsecondes. Afin d'éviter ce phénomène de saturation de l'électronique, la direction de polarisation de la sonde est tournée de 90° (horizontale) et un analyseur à polarisation horizontale (polariseur à grille, Oxford Instruments) est placé devant le détecteur Ge-Cu ; plus de 90 % du signal parasite se trouve ainsi coupé. Nous avons vu dans le chapitre II que la polarisation du faisceau du spectromètre ne change pas les spectres observés ; nous avons cependant effectué quelques expériences en polarisation parallèle des deux faisceaux lasers, avec atténuation de la pompe et vérifié ainsi que le fait de tourner la polarisation relative des deux faisceaux lasers ne change rien aux phénomènes observés.

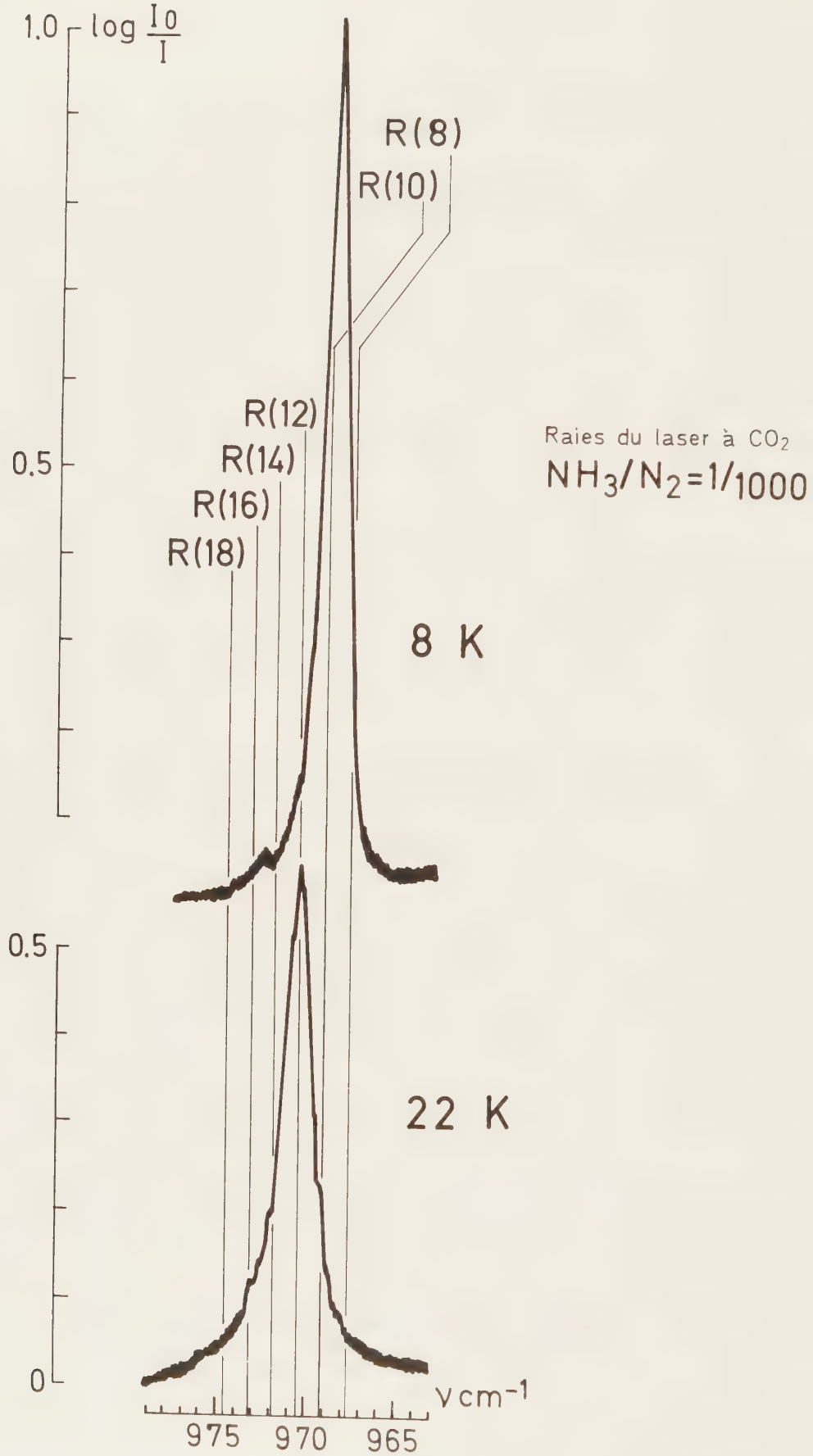


Figure III. 3 - Matrice d'azote. Coïncidences avec les raies du laser à CO_2

C) RESULTATS EXPERIMENTAUX (114)

Etant données les fréquences des absorptions de NH_3 dans les différentes matrices, nous pouvons trouver des coïncidences suffisantes avec plusieurs raies laser. Ainsi, des signaux peuvent être observés pour les lasers pompe et sonde à la même fréquence, et à des fréquences différentes. Parmi les matrices étudiées, Ar, N_2 et CH_4, l'azote est un cas particulier où les signaux observés pour $\nu_s = \nu_p$ et $\nu_s \neq \nu_p$ n'ont pas la même allure.

Nous commencerons par exposer ce cas.

I - PHENOMENES OBSERVES EN MATRICE D'AZOTE

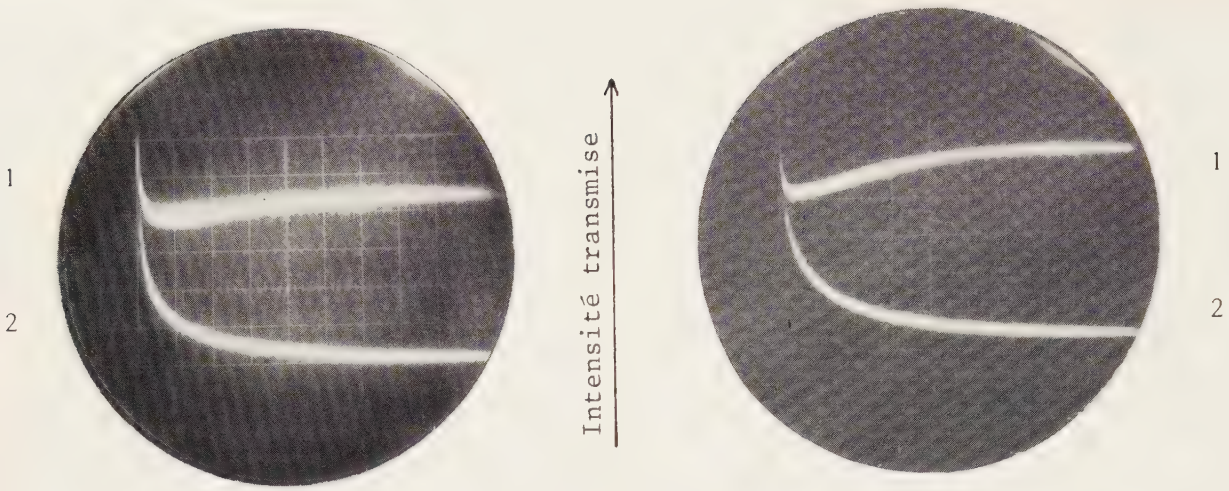
Les raies laser utilisées appartiennent à la branche R de la transition $00^0 1 - 10^0 0$ de CO_2 (table III.2)

Table III.2 - Fréquences des raies R de la transition $00^0 1 - 10^0 0$ du laser à CO_2 qui sont utilisées dans les irradiations de NH_3 en matrice

	$\nu_{cm^{-1}}$		$\nu_{cm^{-1}}$
R(8)	967,73	R(20)	975,90
R(10)	969,09	R(22)	977,18
R(12)	970,50	R(24)	978,47
R(14)	971,91	R(26)	979,67
R(16)	973,24	R(28)	980,87
R(18)	974,61	R(30)	982,08

A 8 K, la meilleure coïncidence est observée pour la raie R(10) (figure III.3). A cause de la variation de fréquence d'absorption avec la température (chapitre II), c'est la raie R(12) qui se trouve au maximum d'absorption à 22 K.

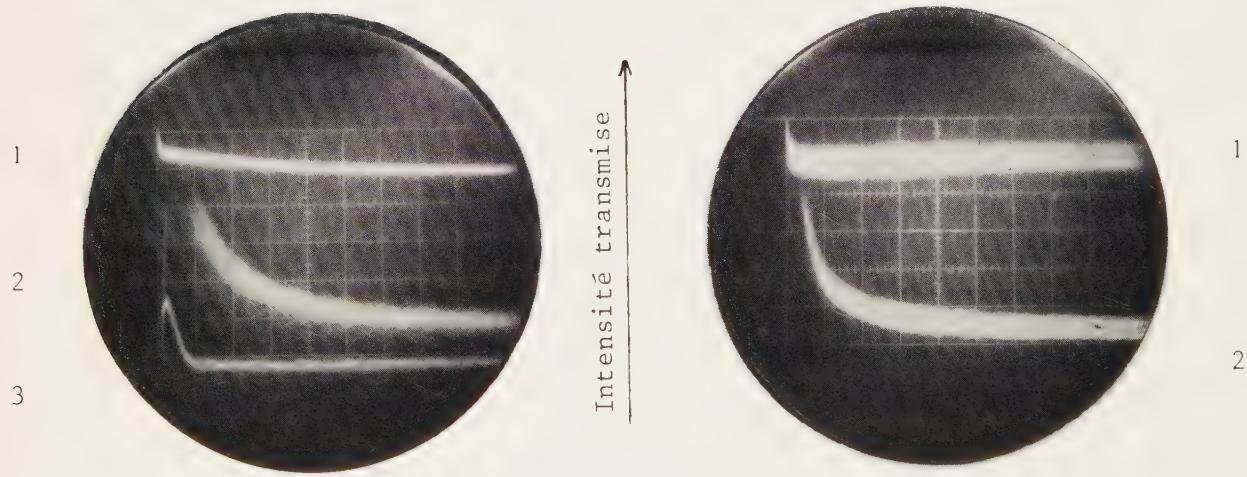
Pour plus de simplicité, nous appelerons ν_s la fréquence de la sonde et ν_p celle de la pompe.



A) N_2/ NH_3 = 1000 1) 100 µs/div
2) 5 µs/div

B) N_2/ NH_3 = 20 1) 100 µs/div
2) 2 µs/div

Figure III. 4 - Matrice d'azote - $\nu_s = \nu_p = 969{,}01\ cm^{-1}$



A) $\nu_s = \nu_p = 970{,}50\ cm^{-1}$ 1) 100 s/div
1) 100 µs/div
2) 1 µs/div
3) 1 µs/div (sonde coupée)

B) $\nu_s = \nu_p = 974{,}61\ cm^{-1}$
1) 100 µs/div
2) 1 µs/div

Figure III. 5 - Matrice d'azote - N_2/ NH_3 = 20

$\nu_s = \nu_p$

Lorsque $\nu_s = \nu_p = 969{,}09\ cm^{-1}$ une augmentation très nette de transmission se produit à l'instant de l'impulsion de la pompe. La transmission décroît ensuite, avec une allure exponentielle en quelques microsecondes. Le signal court (quelques µs) est suivi d'un signal plus lent (quelques 100 µs), diminution de transmission puis retour à la transmission initiale (figure III.4).

Lorsque $\nu_s = \nu_p = 970{,}50\ cm^{-1}$ un signal court de même allure que le précédent est observé mais la partie plus lente est tout à fait différente ; après le premier signal court, la transmission reste supérieure à ce qu'elle est initialement en l'absence de laser pompe, puis diminue lentement jusqu'à sa valeur initiale (figure III.5 A).

Plus généralement, lorsque $\nu_s = \nu_p$, l'augmentation très nette de transmission qui accompagne l'impulsion du laser pompe est présente, suivie d'une décroissance d'allure exponentielle. Pour des échantillons de dilution, M/R = 20, où la raie d'absorption est considérablement élargie du côté des grandes fréquences (chapitre II), ce signal est encore observé jusqu'à $\nu_s = \nu_p = 974{,}61\ cm^{-1}$ (figure III.5 A).

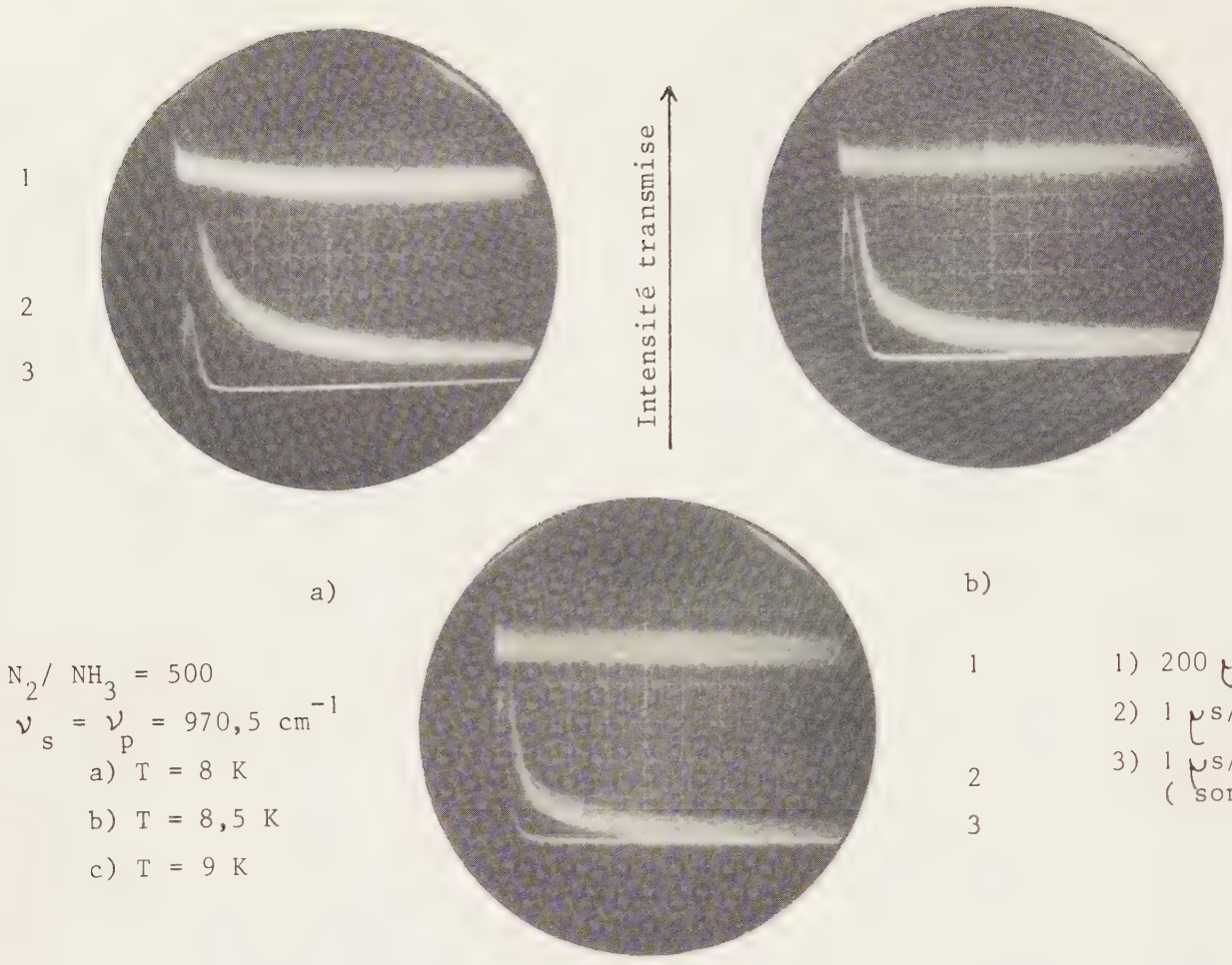
Ce temps court, que nous appelerons τ_1, semble décroître lorsque la température de l'échantillon croît, et son intensité décroît très vite. A 12 K, il n'est plus mesurable (figure III.6).

Lorsque la dilution diminue, ce signal a tendance à se raccourcir (figure III.7).

$\nu_s \neq \nu_p$

Lorsque les fréquences des lasers sonde et pompe sont différentes, ce signal court, positif, est absent (figure III.8). Au contraire, juste après le parasite dû au laser pompe, un signal en sens inverse est observé. Le signal plus lent a toujours une allure identique pour une fréquence donnée du laser sonde.

Dans un cas particulier, $\nu_s = 967{,}7\ cm^{-1}$, $\nu_p = 970{,}5\ cm^{-1}$, un signal



$N_2/NH_3 = 500$

$\nu_s = \nu_p = 970{,}5\ cm^{-1}$

a) T = 8 K

b) T = 8,5 K

c) T = 9 K

1) 200 µs/div

2) 1 µs/div

3) 1 µs/div
(sonde coupée

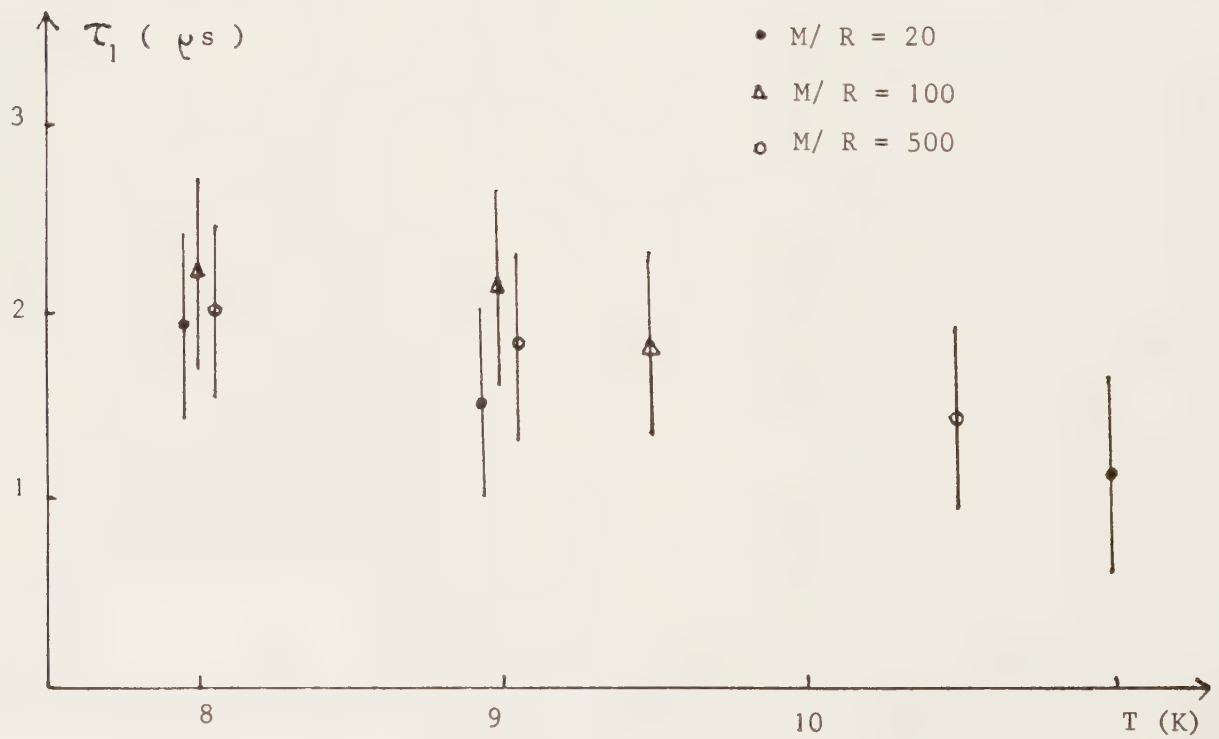


Figure III. 6 - Variation de τ_1 avec la température

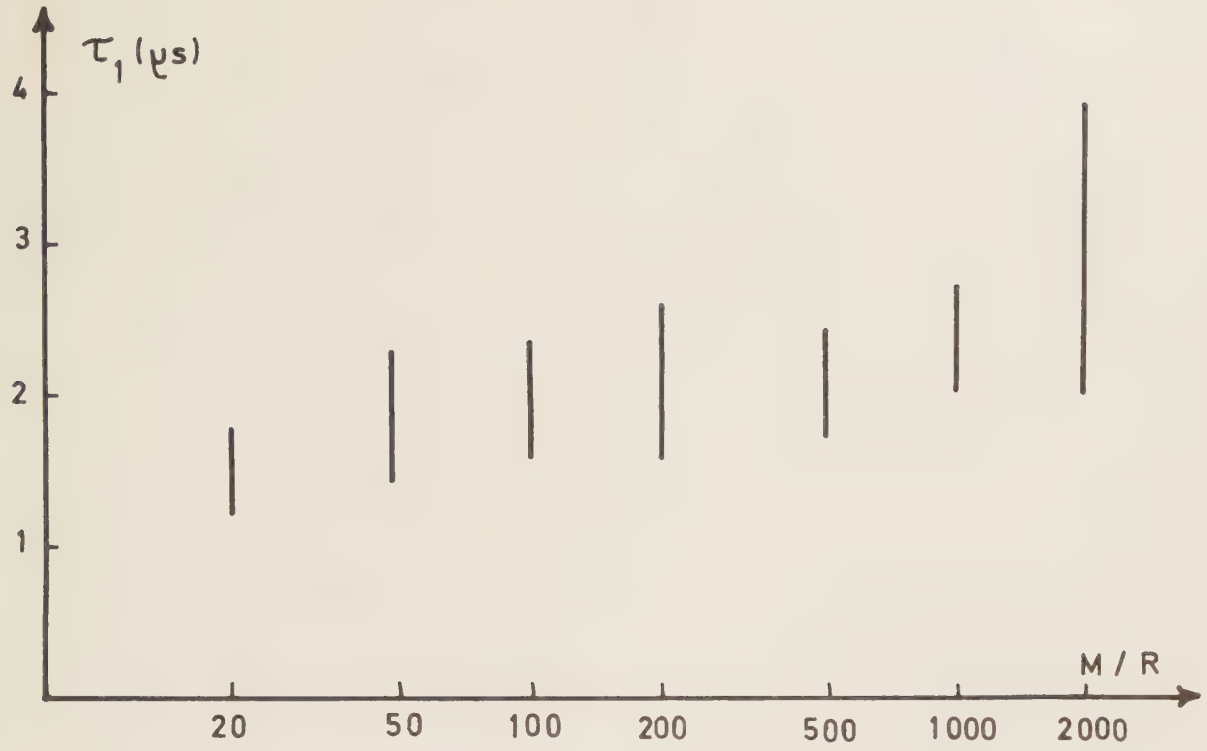
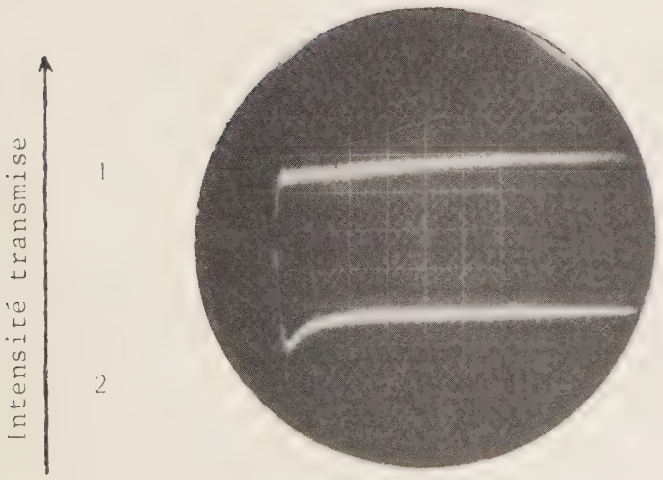


Fig. III · 7 - Variation de τ_1 avec la concentration



$N_2 / NH_3 = 50$

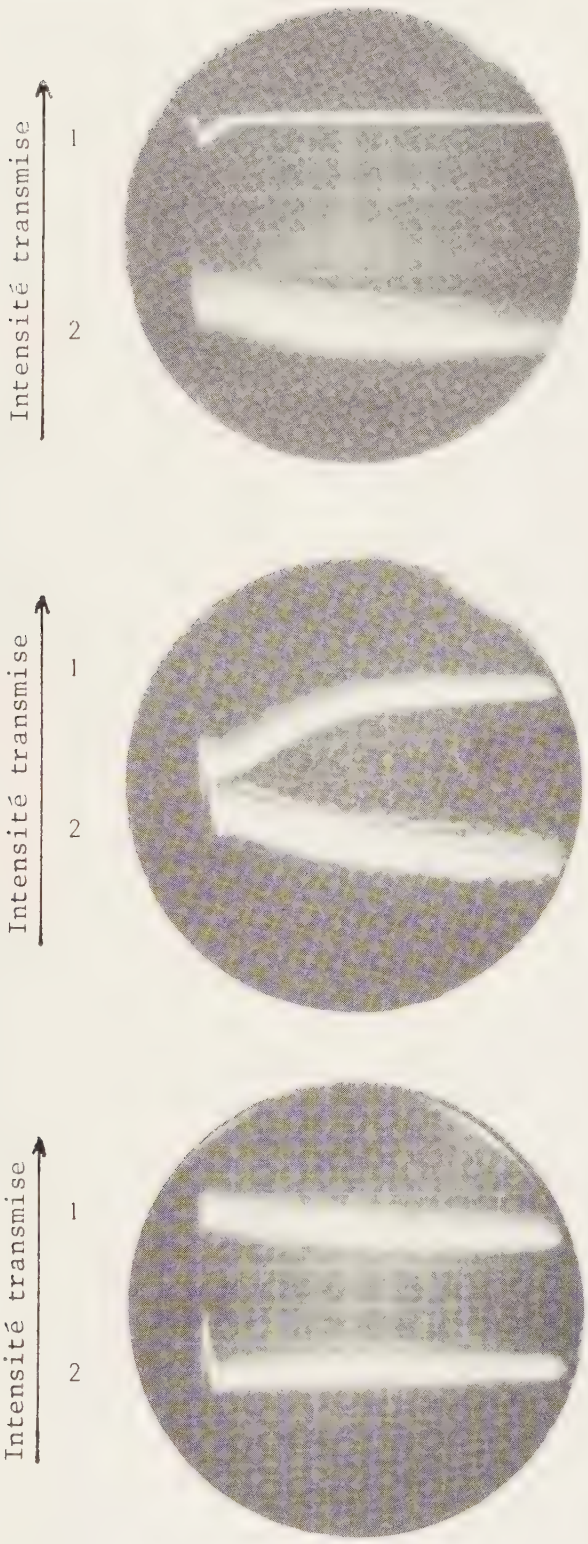
$\nu_s = 967,7\ cm^{-1}$

$\nu_p = 970,5\ cm^{-1}$

1) 50 μs/div

2) 2 μs/div

Figure III. 9 - Matrice d'azote



A) $N_2/NH_3 = 50$ $\quad \nu_s = 969,1\ cm^{-1}$ $\quad \nu_p = 970,5\ cm^{-1}$

1) 1 µs/div (laser pompe)
2) 5 µs/div

B) $N_2/NH_3 = 20$ $\quad \nu_s = 969,1\ cm^{-1}$ $\quad \nu_p = 971,9\ cm^{-1}$

1) 200 µs/div
2) 2 µs/div

C) $N_2/NH_3 = 20$ $\quad \nu_s = 970,5\ cm^{-1}$ $\quad \nu_p = 969,1\ cm^{-1}$

1) 100 µs/div
2) 2 µs/div

Figure III. 8 - Matrice d'azote - $\nu_s \neq \nu_p$

négatif court très intense est présent sous forme d'un véritable pic vers les faibles transmissions (figure III.9).

Notons que, dans tous les cas, le signal lent s'atténue lors d'un réchauffement de l'échantillon et disparaît vers 18 K. Pour ν_s = 969,1 cm^{-1}, il semble disparaître vers 11 K mais réapparaît en sens inverse pour n'être plus observable vers 18 K.

II - PHENOMENES OBSERVES DANS LES AUTRES MATRICES

Ni dans l'argon, ni dans le méthane, le signal positif court précédent n'est présent. Nous n'avons malheureusement pas pu faire d'expérience dans le néon, l'élévation de température produite par l'action conjuguée des deux lasers provoquant un début d'évaporation de la matrice.

II.a - Matrice d'argon

Les raies R(14) à R(26) de la même transition de CO_2 que précédemment sont utilisées pour irradier NH_3 dans une matrice d'argon (table III.3 - figure III.10).

Quelles que soient les valeurs relatives de ν_s et ν_p, pour une même valeur de ν_s le même signal, correspondant au signal lent dans l'azote,est observé (figure III.11). Ce signal croît pendant la durée de l'impulsion de la pompe (figure III.11 A.2.B.2)

Pour tenter d'étudier le "temps de montée" de ce signal, nous avons remplacé le détecteur Ge-Cu par un détecteur Ge-Au,moins sensible mais de temps de réponse plus court.

Aussi bien sur une, l'échelle de temps de 200 ns/div que sur 500 ns/div, le signal lent semble installé au bout de 500 ns, quand l'impulsion de la pompe se termine. Ce signal lent apparaît sur les photos extrêmement raccourci à cause de la chaîne d'amplification qui ne laisse pas passer les basses fréquences (figure III.12).

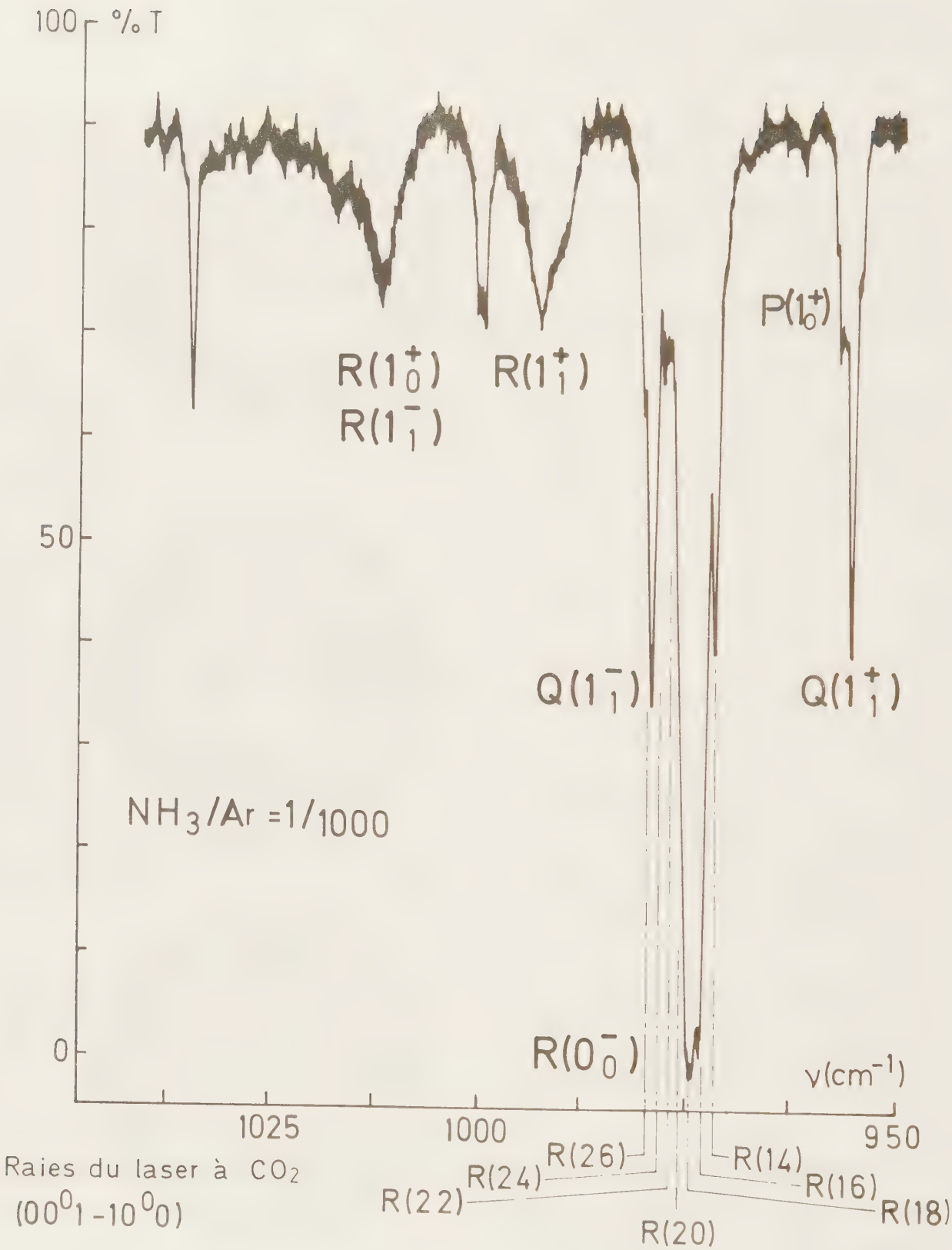
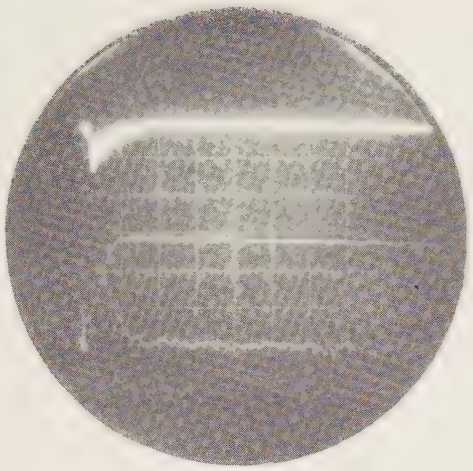
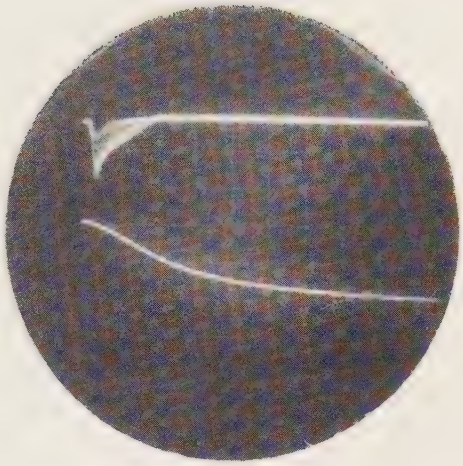


Figure III. 10 - Matrice d'argon. Coïncidences avec les raies du laser à CO_2





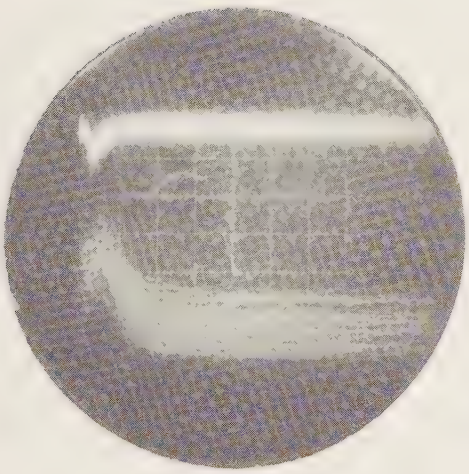
Intensité transmise

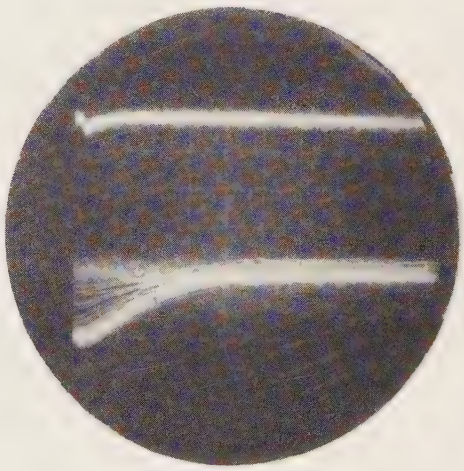
A) Ar/ NH_3 = 50 $\nu_s = \nu_p = 974,6\ cm^{-1}$

1) 0,5 µs/div (signal laser pompe transmis)

2) 1 µs/div

3) 50 µs/div





Intensité transmise

B) Ar/ NH_3 = 200 $\nu_s = 978,47\ cm^{-1}$

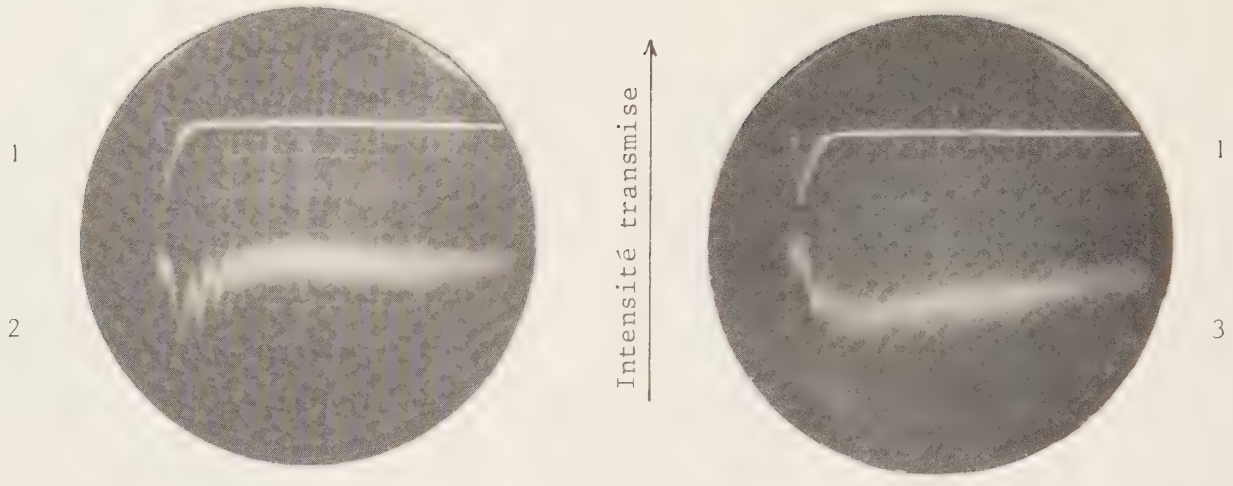
$\nu_p = 974,6\ cm^{-1}$

1) 0,5 µs/div (laser pompe transmis)

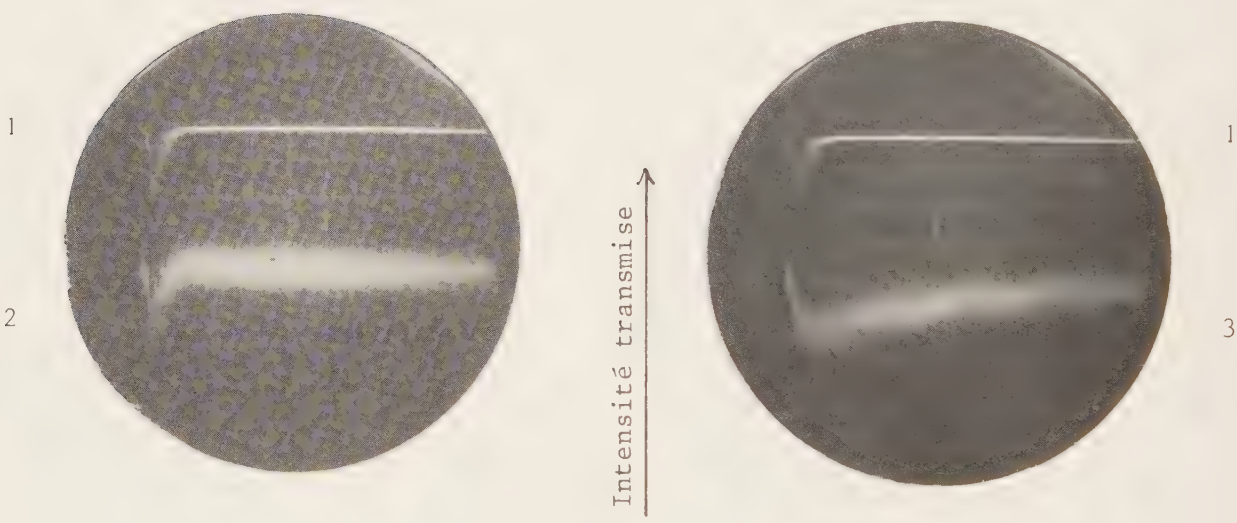
2) 0,5 µs/div

3) 200 µs/div

Figure III. 11 - Matrice d'argon



A) 1) 0,5 µs/div (laser pompe)
2) 200 ns/div (signal parasite dû à la pompe, sonde coupée)
3) 200 ns/div (signal porté par la sonde)



B) 1) 0,5 µs/div (laser pompe)
2) 500 ns/div (signal parasite , sonde coupée)
3) 500 ns/div (signal porté par la sonde)

Figure III. 12 - Matrice d'argon - Ar/ NH_3 = 50

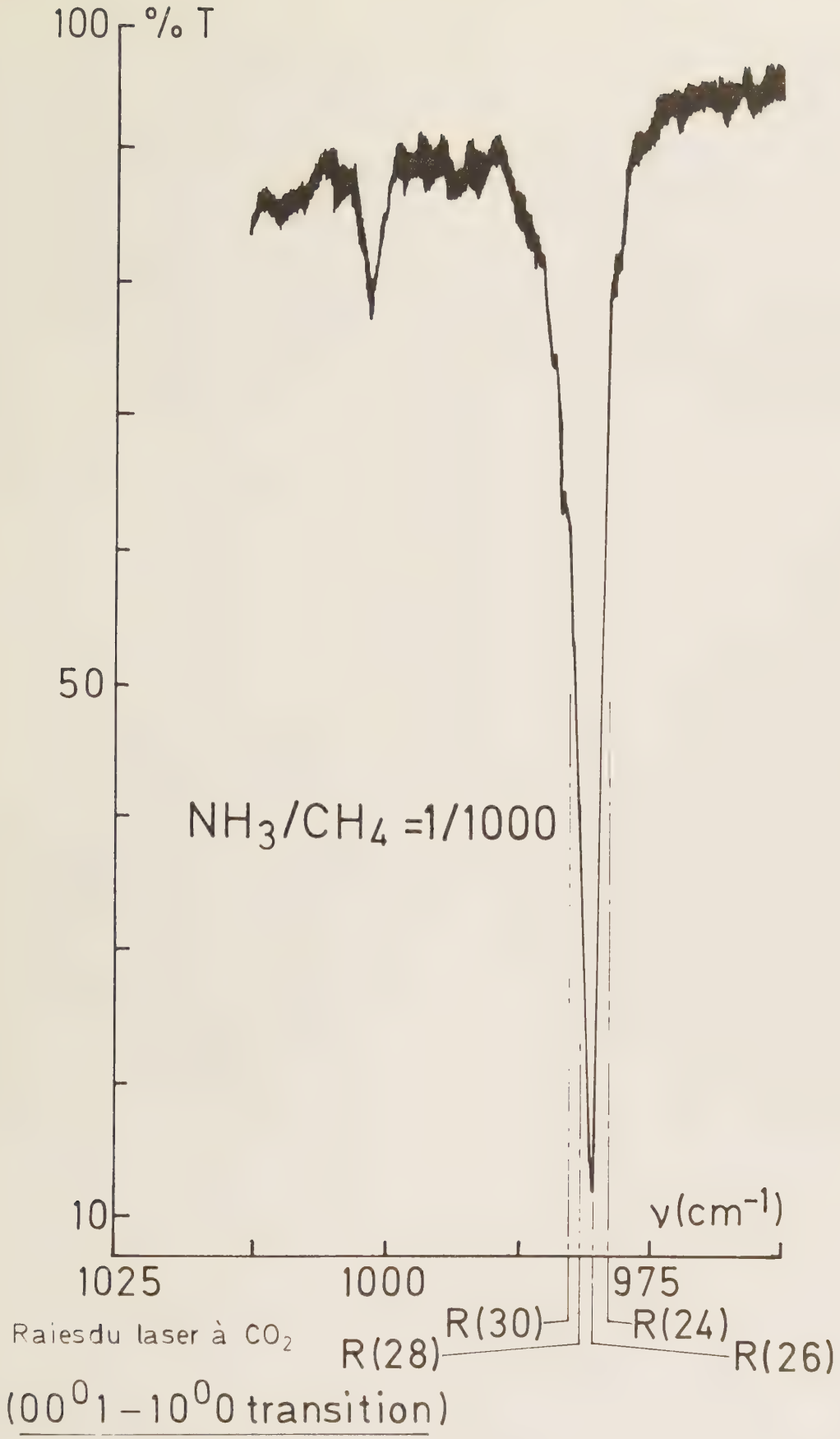
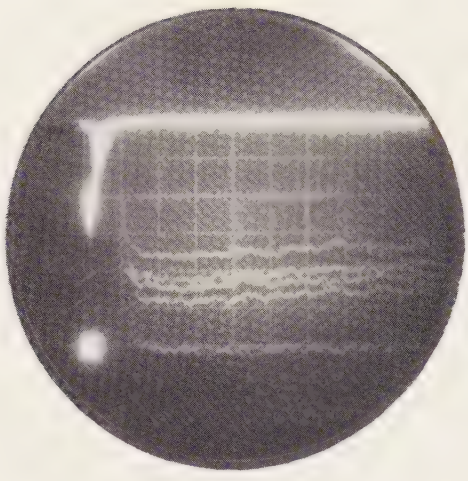
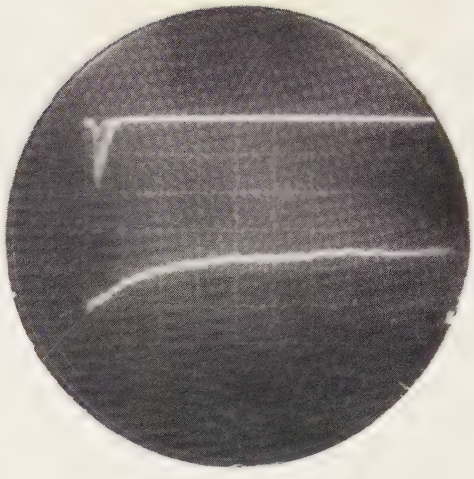


Figure III. 13 - Matrice de méthane. Coïncidences avec les raies du laser à CO_2



Intensité transmise

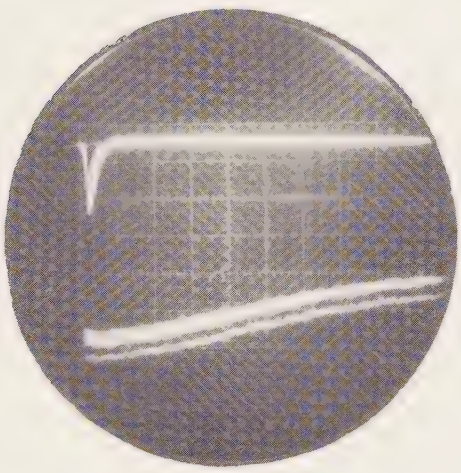


A) $\nu_s = \nu_p = 979{,}67\ cm^{-1}$

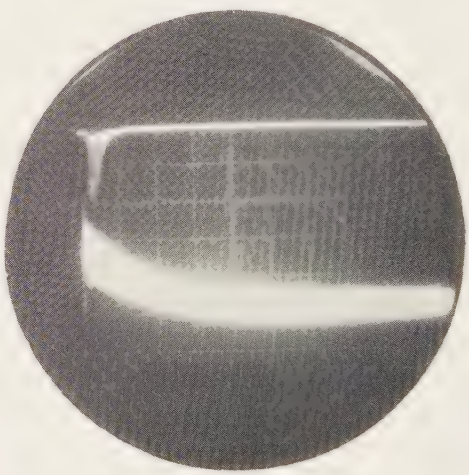
1) 0,5 μs/div (laser pompe transmis)

2) 1 μs/div

3) 50 μs/div (le signal apparait raccourci par un filtre, 30 Khz)



Intensité transmise



B) $\nu_s = \nu_p = 978{,}47\ cm^{-1}$

1) 0,5 μs/div (laser pompe transmis)

2) 50 μs/div

C) $\nu_s = 980{,}9\ cm^{-1}$

$\nu_p = 979{,}7\ cm^{-1}$

1) 0,5 μs/div (laser pompe)

3) 50 μs/div (filtre 30 Khz)

Figure III. 14 - Matrice de méthane - CH_4/ NH_3 = 100

II.b - Matrice de méthane

De même que pour l'argon, seul un signal lent est observé qui correspond, selon la position de la sonde de la raie R(24) à la raie R(30) (table III.2 figure III.13), à une diminution ou à une augmentation de transmission qui s'installe pendant la durée de l'impulsion du laser pompe (figure III.14).

III - INTERPRETATION

III.a - Effet thermique

Par analogie avec les expériences de J.I. Steinfeld [109], le signal lent observé dans toutes les matrices peut être dû à un effet thermique, refroidissement lent de l'échantillon après chauffage par l'impulsion du laser pompe.

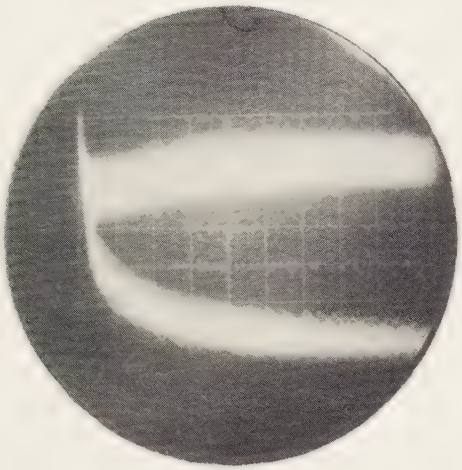
En effet, pour chaque raie laser, nous pouvons tracer la courbe de la variation de transmission de l'échantillon en fonction de la température. Il est alors possible de traduire l'effet thermique observé en température instantanée de l'échantillon. Un exemple de ce procédé est donné par la fréquence 969,09 cm^{-1} dans l'azote (figure III.15). La courbe de refroidissement de l'échantillon est ainsi obtenue et, dans la plupart des cas, se trouve être une exponentielle légèrement perturbée au début.

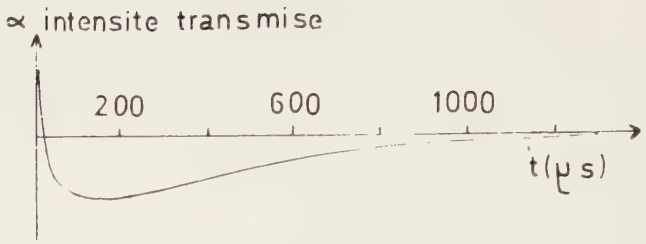
Il est facile de vérifier que, dans tous les cas, le sens de ce signal est bien cohérent avec un refroidissement de l'échantillon :

- positif au centre des raies qui, s'élargissant avec la température, absorbent alors moins à une fréquence donnée ;
- négatif vers le pied des raies.

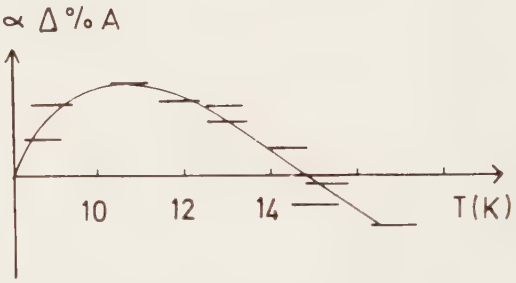
Dans le cas où ce signal change de sens dans un réchauffement (ν_p = 969,1 cm^{-1}), le changement de sens se produit vers 11 K, au point ou la variation de transmission quand la température croît change de signe.

La table III.3 indique les résultats obtenus τ_{2exp} en fonction des épaisseurs des échantillons pour les différentes matrices.

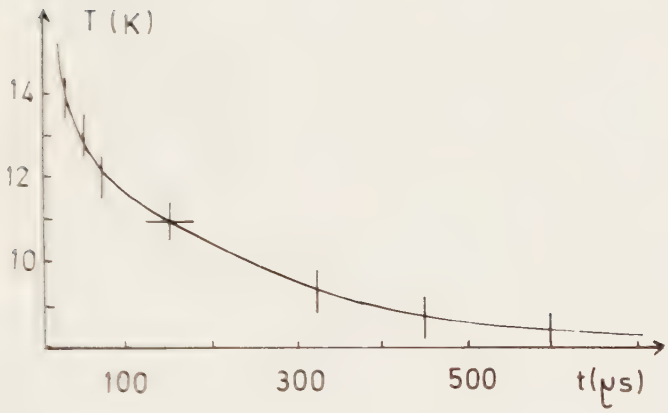




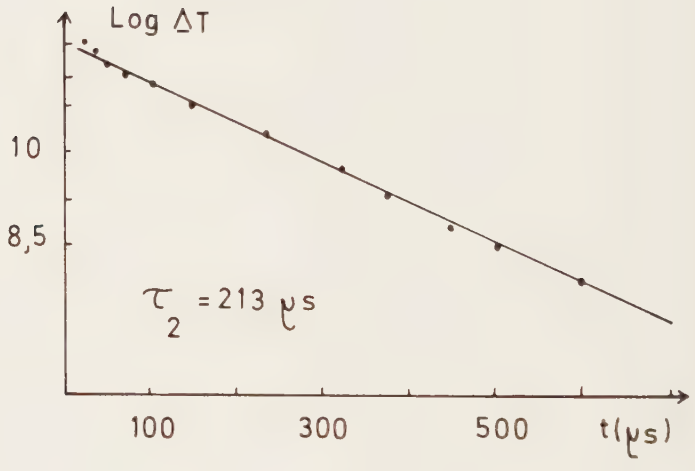
1) Exemple de signal thermique



2) Variation d'absorption avec la température



3) Températures correspondant au signal thermique



4) Temps de relaxation thermique

Figure III . 15 - Analyse d un signal thermique

$N_2 / NH_3 = 1000$

$\nu_s = \nu_p = 969{,}1\ cm^{-1}$

Table III.3 - Effet thermique

Matrice	M/R	Epaisseur (μ)	τ_{2exp} (μs)		τ_{2calc} (μs) A	τ_{2calc} (μs) B
N_2	20	70	210	50	74	204
	50	40	160	20	24	67
	100	50	140	40	37	104
	500	140	220	70	294	817
	1000	140	210	20	294	817
	2000	170	210	20	433	700
CH_4	100	35	175	20	612	880
Ar	20	120	450	30	108	245
	200	90	270	50	61	138
	500	30	190	40	7	15

Pour les matrices d'azote une légère augmentation du temps de refroidissement de l'échantillon est observée lorsque l'épaisseur de ce dernier croît (figure III.16 a).

Il semblerait que, dans l'argon, le temps τ_2 croisse beaucoup plus vite en fonction de l'épaisseur que dans l'azote.

Par contre, la concentration ne semble pas être un facteur déterminant (figure III.16 b), si ce n'est par la nécessité de faire un dépôt plus épais lorsque la dilution est plus grande, afin d'obtenir des pourcentages d'absorption voisins.

Un ordre de grandeur du temps de refroidissement d'une couche placée sur un support à température fixe peut aisément être calculé par la méthode de Carslaw et Jaeger [115].

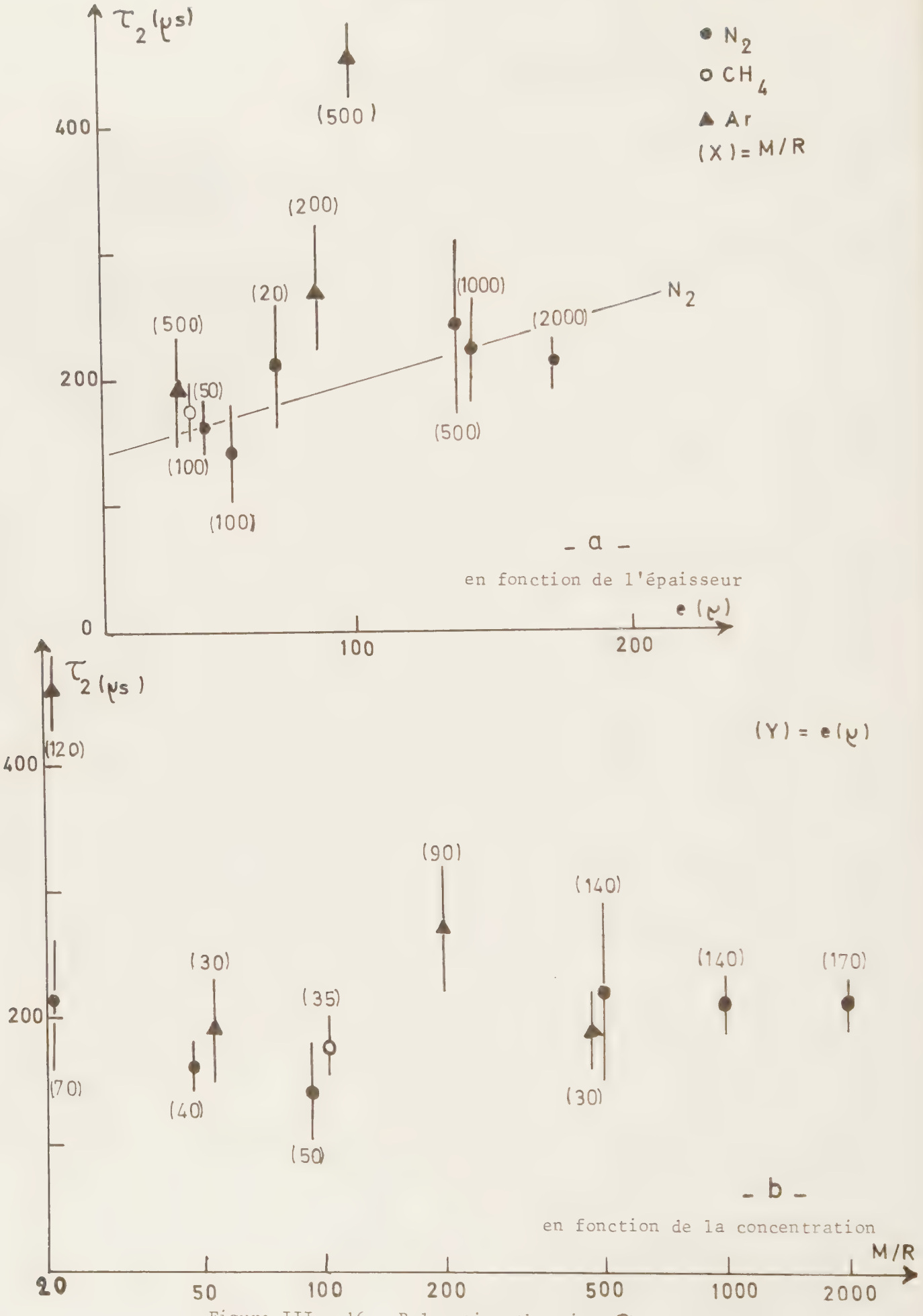
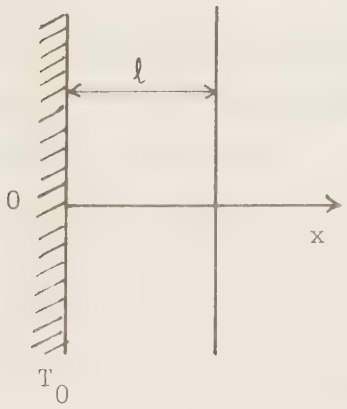


Figure III . 16 - Relaxation thermique τ_2

L'équation qui décrit le flux de chaleur dans une couche solide de densité ρ chaleur spécifique C, et conductivité thermique K est la suivante :



$$\rho C \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} K \frac{\partial T}{\partial x}$$

où x représente l'abscisse du point à la température T (équation à une dimension).

Afin de simplifier les conditions initiales, nous pouvons supposer que la fenêtre de CsBr est à une température fixe To (To = 8 K). En effet, la transmission de chaleur est très rapide dans le bromure de Cesium, dont la conductivité thermique est 100 à 1000 fois supérieure à celle des matrices (table III.4). Quant à l'autre face de l'échantillon, côté vide, nous supposons qu'elle n'est le siège d'aucun échange de chaleur, les échanges par rayonnement étant négligeables. Donc : $x = o \quad T = To$

$$x = \ell \quad \frac{\partial T}{\partial x} = o$$

De plus, selon des conventions fréquemment utilisées [117], nous supposons le solide homogène (K indépendant de x) et la conductivité thermique constante par rapport à T. C'est une approximation assez grossière entre 8 et 12 K où se situe le refroidissement, surtout pour la matrice d'azote.

L'équation s'écrit alors :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{K}{\rho C} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

La chaleur spécifique variant en T^3 à basse température (modèle de Debye), nous posons :

$$\frac{K}{\rho C} = a T^3$$

l'équation du flux de chaleur devient alors :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a\, T^{-3} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

Cette équation peut être résolue par la méthode de Schmidt (115), en divisant x et t en intervalles égaux et en développant en série de Taylor. Néanmoins, une valeur approchée peut être calculée en considérant T^{-3} comme une constante : $T^{-3} = T_1^{-3}$. Cela revient à considérer la chaleur spécifique du solide comme constante entre les deux températures extrêmes atteintes (8 K et 12 K en général). Nous prendrons T_1 = 10 K.Si $\bar{T}$ est la température moyenne de l'échantillon de température initiale T_i et de température finale T_0, la solution de l'équation de la chaleur peut s'écrire :

$$\frac{\bar{T} - T_0}{T_i - T_0} \simeq \frac{8}{\pi^2} e^{-u}$$

où

$$u = t \frac{\pi^2}{4\ell^2} \frac{K}{\rho c}$$

Il est alors possible de définir un temps de relaxation thermique τ_2 :

$$\tau_2 = \frac{4\ell^2}{\pi^2} \frac{\rho c}{K}$$

La table III.4 indique les ordres de grandeurs de Cp, ρ et K pour les matrices utilisées.

Table III.4 - Quelques propriétés thermiques de CsBr, N_2, Ar et CH_4 (référence 116-53-36)

		CsBr	N_2	Ar	CH_4
ρ ($g cm^{-3}$)		4,44 (b)	1,03 (53)	1,77 (36)	0,54 (h)
Cp ($J g^{-1} K^{-1}$)	8 K	0,002 (a-j)	0,09 (c)	0,04 (e)	0,23 (g)
	10 K	0,004	0,18	0,08	0,33
K ($W cm^{-1} K^{-1}$)	8 K	2 à 5 (k)	2510^{-3} (d)	$\sim 3810^{-3}$ (f)	$\sim 10^{-3}$ (i)
	10 K		1810^{-3}	$\sim 3310^{-3}$	

Les valeurs ainsi calculées sont présentées à côté des résultats expérimentaux dans la table III.3. La colone A correspond aux valeurs calculées en prenant Cp et K à 8 K ; pour la colone B, ce sont les valeurs de Cp et de K à 10 K qui ont été adoptées.

Les ordres de grandeur correspondent bien. Il eut cependant été légitime de penser qu'un calcul théorique pouvait donner un temps beaucoup plus court que celui observé. En effet, la mauvaise qualité cristalline de nos échantillons, le dopage par une impureté, peuvent diminuer considérablement la conductivité thermique [118]. Il n'en est rien, ce qui indique malgré tout que les matrices ne forment pas des cristaux très imparfaits.

Certains écarts observés peuvent s'expliquer par l'incertitude sur la température de l'échantillon, surtout au cours d'un réchauffement ou d'un refroidissement, où l'étalonnage de la variation de transmission de l'échantillon avec la température peut être très imprécis. Néanmoins, l'écart observé dans le cas de CH_4 reste très important.

De plus, lorsque l'épaisseur de l'échantillon décroît (figure III.16a) le temps semble devenir plus court, mais reste très important encore pour une épaisseur nulle ($\sim$150 µs). Ceci t endrait à faire supposer l'existence d'un barrage au flux de chaleur au niveau de l'interface échantillon-fenêtre : la conductivité thermique à ce niveau devenant beaucoup plus faible que celle de la matrice.

III.b - Relaxation vibrationnelle

Le signal court, positif, observé dans les matrices d'azote, lorsque $\nu_s = \nu_p$ peut s'interpréter comme correspondant à la relaxation vibrationnelle de NH_3 ($v_2 = 1 \rightarrow v_2 = 0$).

En effet, durant l'impulsion du laser pompe, les molécules d'ammoniac sont excitées vibrationnellement à $v_2 = 1$, ce qui correspond à l'augmentation de transparence de l'échantillon, vue par la sonde. La désexcitation des molécules en fonction du temps est alors suivie par la décroissance d'allure exponentielle de ce signal. Ce temps court τ_1, voisin de 2 µs semble assez peu

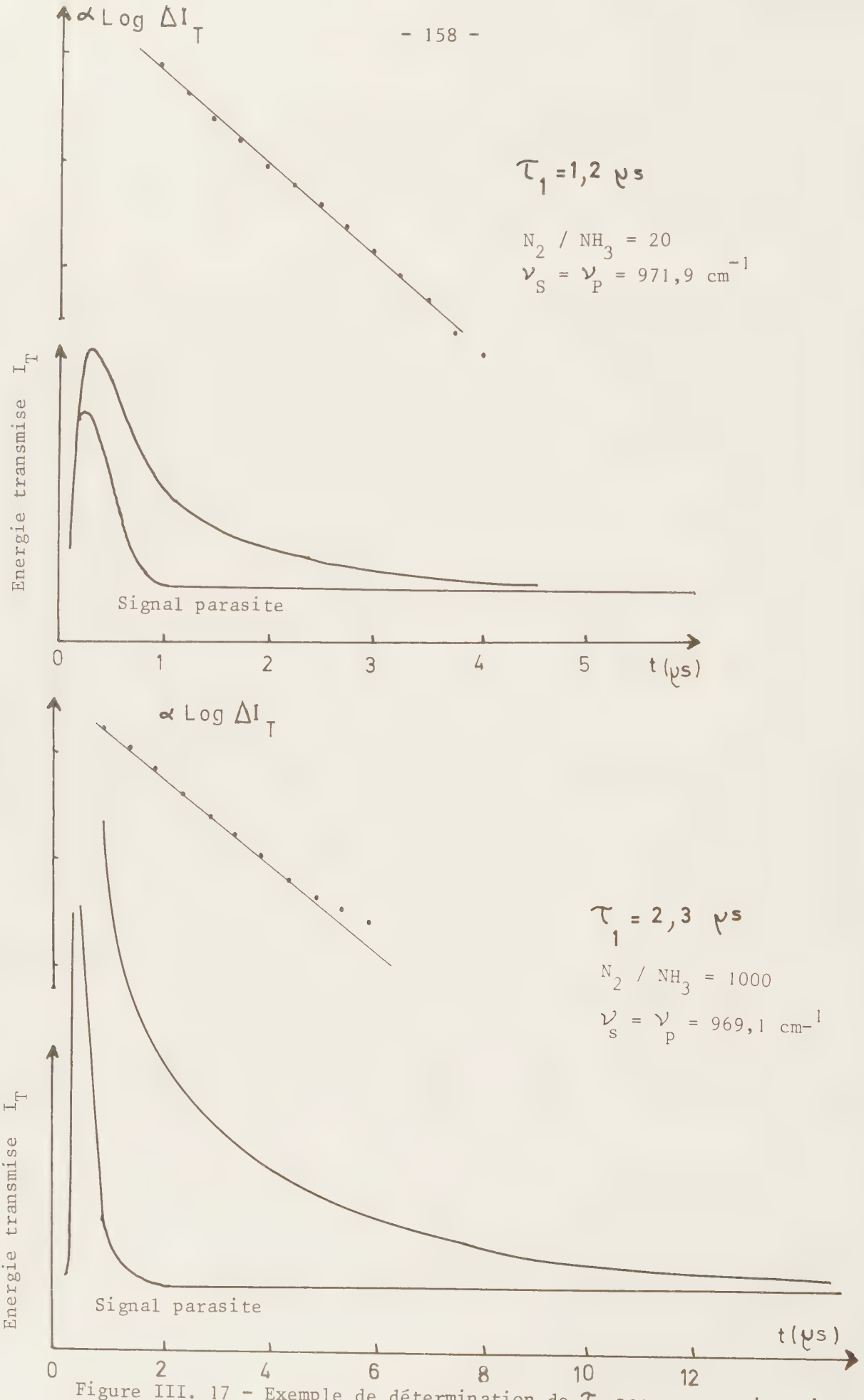


Figure III. 17 - Exemple de détermination de τ_1 sans correction d'effet thermique

dépendant de la concentration et de la température (figure III.7p.143;fig.III.6 p. 142). La perte d'intensité dans un réchauffement peut s'expliquer par la variation de l'énergie absorbée en fonction de la température. Malheureusement, ce signal court est perturbé par la montée de l'effet thermique qui s'effectue durant la relaxation vibrationnelle des molécules. Dans le dépouillement des expériences, nous constatons que ce signal court est exponentiel dans les cas où le signal thermique τ_2 est de faible intensité donc apporte une faible perturbation (figure III.17). Dans le cas plus général où nous avons essayé de faire la correction due à l'effet thermique, la marge d'erreur est importante. De plus, ce temps $\tau_1 = 2\ \mu s \pm 1$, n'est pas déterminé à la température T constante de 8 K,car T, en fin de signal, peut atteindre 12 K et plus.

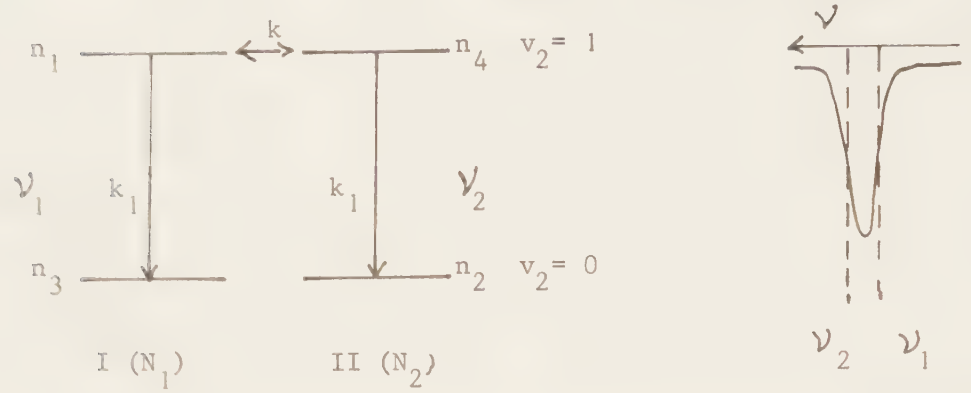
L'absence de ce signal lorsque les fréquences du laser sonde et du laser pompe ne sont pas identiques laisse supposer que les deux lasers ne "voient pas" les mêmes molécules. La largeur de raie observée serait due à une suite continue de catégories de molécules, d'environnement légèrement différent, c'est-à-dire perturbé par d'autres molécules NH_3 en voisins plus ou moins proches. Ce fait, généralement observé [111 b], est confirmé par l'élargissement de la raie quand la concentration croît. En effet, à concentration croissante, dans l'azote en particulier, la raie s'élargit du côté des grandes fréquences, les interactions intermoléculaires devenant de moins en moins négligeables.

De plus, nous devons supposer que le transfert d'énergie vibrationnelle de la catégorie de molécules excitées par le laser pompe, à la catégorie de molécules "vues" par le laser sonde n'est pas plus rapide que la relaxation vibrationnelle.

Dans ce modèle de plusieurs catégories de molécules, absorbant à des fréquences formant une suite continue, il est possible de déterminer l'allure des signaux qui peuvent être observés.

- Hypothèse des catégories de molécules

Un modèle très simplifié pourrait être le suivant :



Soient I et II, deux catégories de molécules absorbant aux fréquences ν_1 et ν_2.

Les populations des niveaux $v_2 = 0$ et 1 de I, et $v_2 = 0,1$ de II, sont respectivement : n_3, n_1 et n_2, n_4.

Le nombre total de molécules dans la catégorie I est N_1 et dans la catégorie II : N_2 :

$$N_1 = n_1 + n_3$$
$$N_2 = n_2 + n_4$$

Nous supposerons que la constante de désexcitation de $v_2 = 1$ est la même, k_1, pour les deux catégories de molécules dont la fréquence est très voisine. Soit k la constante de transfert Vibration-Vibration entre les catégories I et II.

Ecrivons l'évolution des populations avec le temps :

$$\frac{dn_1}{dt} = -\frac{dn_3}{dt} = -k_1 n_1 - k\,(n_1 n_2 - n_3 n_4)$$

$$\frac{dn_4}{dt} = -\frac{dn_2}{dt} = -k_1 n_4 - k\,(n_3 n_4 - n_1 n_2)$$

Soit le laser pompe fonctionnant à la fréquence $\nu_p = \nu_1$ et excitant N_1' molécules de l'état $v_2 = 0$ à l'état $v_2 = 1$. Les conditions initiales seront les suivantes :

$$n_1^\circ = N_1'$$
$$n_3^\circ = N_1 - N_1'$$
$$n_2^\circ = N_2$$
$$n_4^\circ = 0$$

Le système, résolu en n_2 et n_3, qui sont les populations "sondées" par le laser sonde dans les cas où $\nu_s = \nu_1$, ou bien $\nu_s = \nu_2$, conduit à:

$$n_2 = - \frac{N_1' N_2}{N_1+N_2} e^{- k_1 t} \left[1 - e^{- k(N_1+N_2)t}\right] + N_2$$

$$n_3 = - \frac{N_1'}{N_1+N_2} e^{- k_1 t} \left[N_1+N_2\, e^{- k(N_1+N_2)t}\right] + N_1$$

Par la variation du pourcentage absorbé de la sonde, à l'instant de l'augmentation maximale de transparence de l'échantillon, nous évaluons à quelques pour cent le pourcentage de molécules excitées. Au maximum $\frac{N_1'}{n_1} = 10\ \%$.

Soit d'autre part a le rapport du nombre de molécules appartenant à la catégorie II au nombre de molécules de la catégorie I :

$$a = \frac{N_2}{N_1}$$

Le nombre a est aussi égal au rapport des intensités d'absorption aux fréquences ν_2 et ν_1. Il varie en général de 0,5 à 1,5, c'est-à-dire que les intensités des lasers pompe et sonde sont absorbées dans des rapports voisins.

Il vient :

$$n_2 = - \frac{0,1\ N_1^2 a}{(1+a)\ N_1}\ e^{- k_1 t}\ \left| 1-e^{- k(N_1+N_2)t} \right| + N_2$$

$$n_3 = - \frac{0,1\ N_1^2}{(1+a)\ N_1}\ e^{- k_1 t}\ \left| 1+a\ e^{- k(N_1+N_2)t} \right| + N_1$$

Soit en posant $x = k_1 t$ et $b = \frac{k}{k_1}(1+a)N_1$, les variations relatives de population sont :

$$m_2 = \frac{(1+a)(n_2-N_2)}{N_1} = 0,1\ a\ e^{- x} \left[1-e^{- b\ x} \right]$$

$$m_3 = \frac{(1+a)(n_3-N_1)}{N_1} = 0,1\ e^{- x} \left[1+a\ e^{- b\ x} \right]$$

Les cas limites sont les suivants :

1°) pas de transfert V-V : k=0

- $m_2 = 0$ et $n_2 = N_2$
pour $\nu_s = \nu_2$, il n'existe donc pas de signal.

- $m_3 = -0,1\ e^{- x}(1+a)$ et $n_3 = -0,1\ N_1\ e^{- x} + N_1$
pour $\nu_s = \nu_1$, le signal exponentiel correspondant à la relaxation vibrationnelle des molécules excitées de la catégorie I est observé (constante k_1) ;

2°) transfert V-V extrêmement rapide :

$$kN_1 >> k_1$$

$m_2 \simeq - 0,1\ a\ e^{- x}$ et $n_2 = - 0,1\ \frac{a}{1+a}\ N_1 e^{- x} + N_2$

pour $\nu_s = \nu_2$, le signal observé serait la relaxation vibrationnelle des molécules de la catégorie II excitées par transfert V-V par les molécules de la catégorie I elles-mêmes excitées par le laser pompe (constante k_1) ;

$m_3 = - 0,1\ e^{- x}$ et $n_3 = - 0,1\ \frac{N_1}{1+a}\ e^{- x} + N_1$

Pour le laser sonde à la fréquence $\nu_1 = \nu_p$, la relaxation vibrationnelle des molécules de la catégorie I est observée (constante k_1).

3°) cas intermédiaire

La figure III.18 représente la variation des populations n_2 et n_3 en fonction du temps dans les cas intermédiaires : b = 1, 0,5 et 0,1. Nous prendrons comme exemple les valeurs 0,5, 1 et 1,5 de a. La variation de a, c'est-à-dire des pourcentages relatifs absorbés du laser pompe et du laser sonde, influe seulement sur les intensités relatives des deux signaux.

Ce modèle est évidemment bien simpliste. Il permet cependant de conclure à l'absence, dans notre cas, d'un transfert V-V très rapide dans la matrice d'azote.

En général, il paraît difficile d'interpréter la faible augmentation de transparence, qui apparaît après le signal parasite pour $\nu_s = \nu_p$, comme l'effet d'un transfert V-V. Il semble plus vraisemblable que cela corresponde à la montée de l'effet thermique dans l'échantillon (figure III.8p144). Le sens est d'ailleurs cohérent avec cette interprétation excepté dans un cas : $\nu_s = 967,7$ (figure III.9p 143)

$\nu_s = 970,5$

Dans ce dernier cas, la diminution importante de transmission observée après le parasite, qui disparaît en un temps inférieur à 4 µs pour faire place à l'effet thermique normal ne paraît pas pouvoir s'expliquer dans ce modèle.

Il faut faire appel à une seconde hypothèse qui est celle de la présence d'une bande chaude centrée vers 967,7 cm^{-1} correspondant à une fréquence fondamentale voisine de 970,5 cm^{-1}.

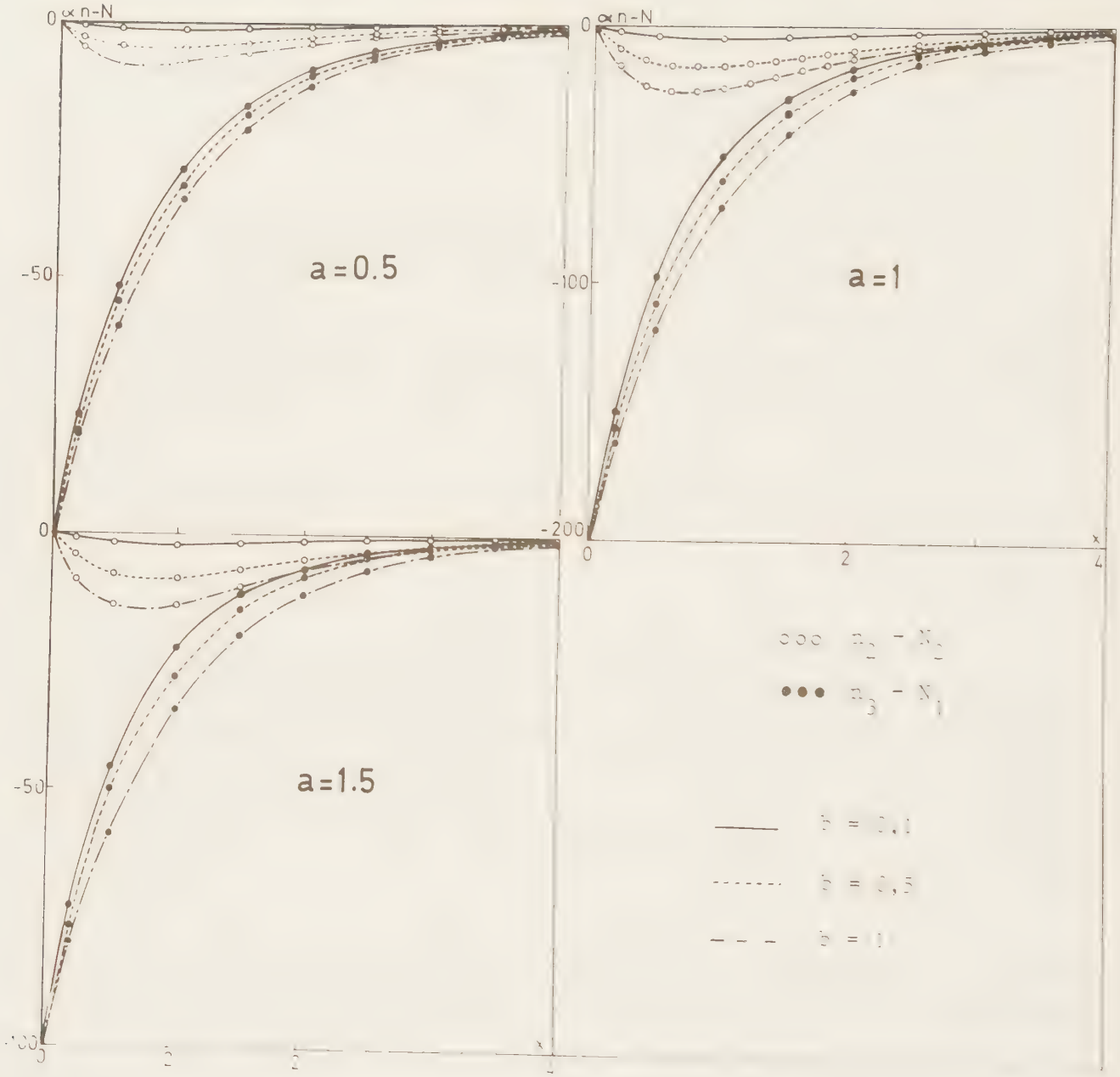
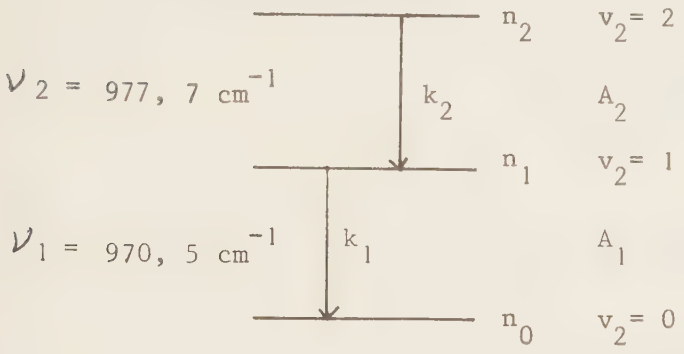


Figure III. 18 - Variation des populations en fonction du temps dans l'hypothèse des catégories de molécules

- Hypothèse de la bande chaude

Considérons donc un système à trois niveaux :



Soient n_0, n_1 et n_2, les populations des niveaux à un instant t :

N est le nombre total des molécules :

$$N = n_0 + n_1 + n_2$$

Ecrivons les équations d'évolution des populations :

$$\frac{dn_2}{dt} = - k_2 n_2$$

$$\frac{dn_1}{dt} = - k_1 n_1 + k_2 n_2$$

$$\frac{dn_0}{dt} = k_1 n_1$$

La constante de désexcitation étant proportionnelle à l'énergie du niveau, nous pouvons poser :

$$k_2 = 2k_1 = 2k$$

Le système s'écrit alors :

$$\frac{dn_2}{dt} = - 2k n_2$$

$$\frac{dn_1}{dt} = - k n_1 + 2k n_2$$

$$\frac{dn_0}{dt} = k n_1$$

Soient n_1^0 et n_2^0, les conditions à l'origine des temps :
$n_0^0 = N - n_1^0 - n_2^0$ quand $t = 0$.

Les intensités d'absorption sont proportionnelles à
$A_1 = n_0 - n_1$ pour la transition $v_2 = 0 \rightarrow 1$ et à
$A_2 = n_1 - n_2$ pour la transition $v_2 = 1 \rightarrow 2$.

$$A_1 = 3n_2^0 e^{-2kt} - 2(n_1^0 + 2n_2^0) e^{-kt} + N$$

$$A_2 = -3n_2^0 e^{-2kt} + (n_1^0 + 2n_2^0) e^{-kt}$$

Soit en posant $\alpha = \dfrac{3n_2^0}{2(n_1^0+2n_2^0)}$

$$A_1 \propto y_1 = -e^{-kt} + \alpha e^{-2kt} + y_1^0$$

$$A_2 \propto y_2 = \frac{1}{2}(e^{-kt} - 2\alpha e^{-2kt}) + y_2^0$$

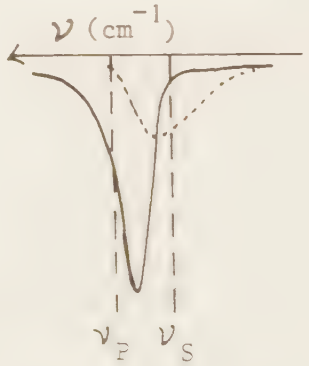
Supposons maintenant que le laser pompe restant à $\nu_p = 970{,}5\ cm^{-1}$, le laser sonde à $\nu_s = 967{,}7\ cm^{-1}$ soit à la fois dans la largeur de raie de la bande chaude et dans le pied de la raie fondamentale.

L'absorption du laser sonde sera en partie due à la présence de la bande chaude, en partie due à l'absorption par la raie fondamentale. Elle sera proportionnelle à un facteur y qui peut s'écrire :

$$y = (1-\gamma)\, y_1 + \gamma\, y_2$$

Il vient alors :

$$y = (\frac{3\gamma}{2} - 1)e^{-kt} + (1-2\gamma)\alpha\, e^{-2kt}$$



Dans le cas de nos expériences, le laser pompe peut exciter au maximum 10 % des molécules : $n_2^0 \leq 0{,}1\ n_1^0$

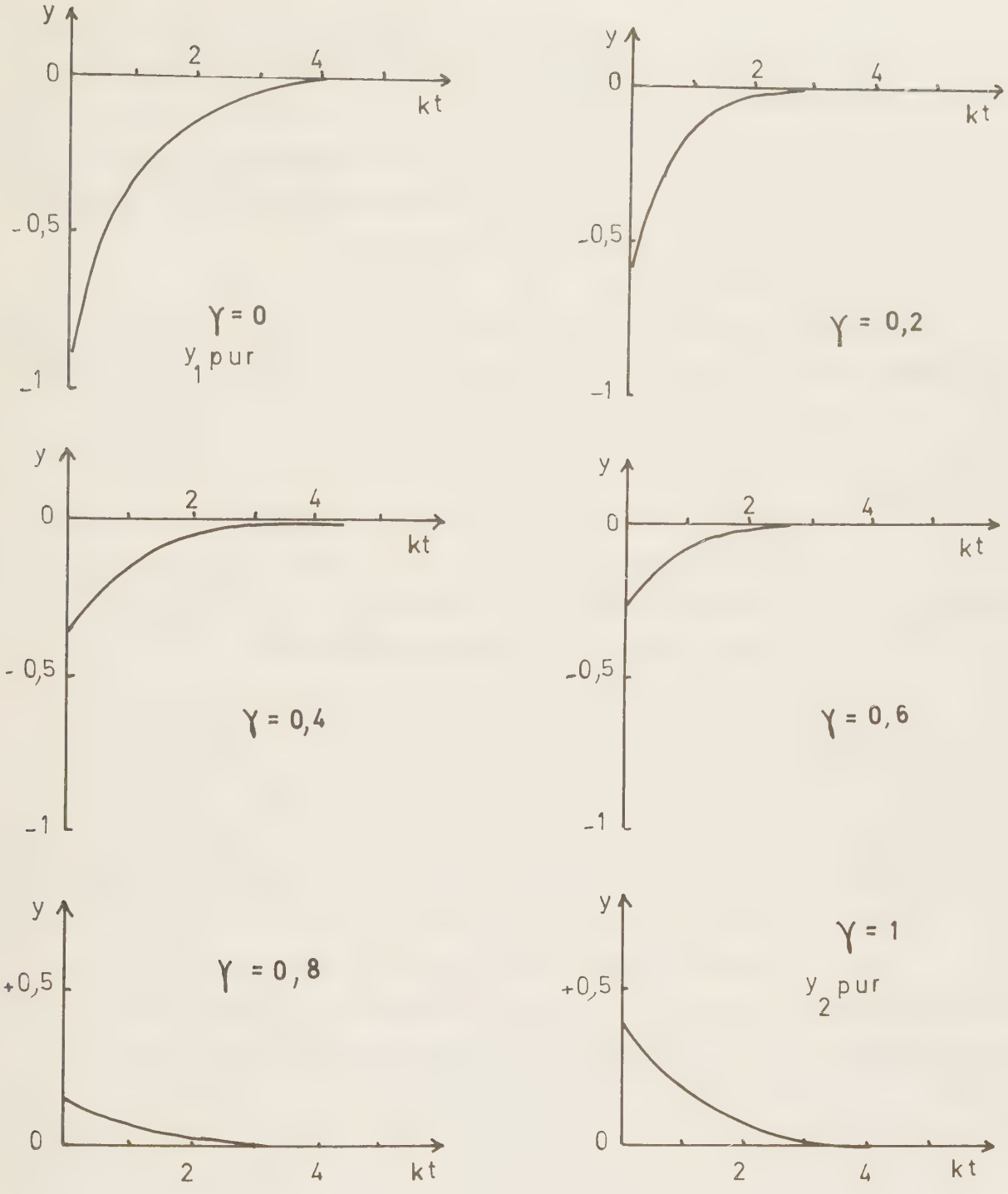


Figure III. 19 - Variation de populations en fonction du temps, dans l'hypothèse de la bande chaude

Sur la figure III.19, pour $n_2^0 = 0,1\ n_1^0$, les allures de cette fonction Y sont tracées pour différentes valeurs de γ.

Pour $\gamma = 0$, $Y = y_1$, le laser sonde, à la même fréquence que le laser pompe, permet de suivre la relaxation vibrationnelle $v_2 = 1 \rightarrow 0$, c'est-à-dire l'augmentation exponentielle de la population n_0.

Pour $\gamma = 1$, $Y = y_2$, le laser sonde est totalement hors de la raie fondamentale et ne suit que les variations de population de n_2. Il est alors possible d'observer, à partir d'une transmission diminuée, le retour à la transmission normale par dépopulation de $v_2 = 1$. Ce serait le cas dans notre expérience.

Cependant, toutes nos tentatives afin de voir l'harmonique en absorption infrarouge correspondant à la fréquence $v_2 = 0 \rightarrow 2$, $(\nu_1 + \nu_2)$, d'absorption de NH_3 dans l'azote sont restées infructueuses.

Nous ne pensons pas qu'il faille, pour autant, éliminer cette hypothèse qui explique si bien le signal observé.

Dans les cas intermédiaires, le signal dû à la bande chaude, beaucoup plus faible, serait superposé à l'installation de l'effet thermique.

Que ces deux hypothèses soient admises ou non, il n'en reste pas moins que l'explication la plus probable du signal positif court observé dans la matrice d'azote est la relaxation vibrationnelle $v_2 = 1 \rightarrow 0$ de NH_3. Le temps τ_1 observé est voisin de 2 µs.

Pour les autres matrices, il est inférieur à 500 ns.

DISCUSSION

Contrairement à ce qui était généralement admis, H.Y Sun et S.A. Rice [119], par un calcul théorique, prévoient, pour des molécules diatomiques piégées dans un réseau monoatomique, un temps de relaxation vibrationnel long par rapport à la période de vibration de la molécule. Ces auteurs

appliquent la théorie de la collision binaire, les mouvements des partenaires étant gouvernés par les modes normaux du réseau. Cette théorie n'est applicable, que si la fréquence des collisions est bien inférieure à celle de l'oscillateur, ce qui n'est pas le cas dans les liquides [120], mais est, par contre, applicable aux gaz dilués et aux solides.

Les auteurs supposent que, dans un cristal moléculaire, l'énergie d'excitation est prise par le milieu environnant, non sous forme d'énergie interne du réseau par transformation en modes de réseau, mais plutôt par d'autres processus tels que la formation d'excitons de vibration.

On a montré que la vitesse de transfert d'énergie est proportionnelle à la densité spectrale de la force exercée sur l'oscillateur par l'environnement. Pour les forces correspondant à des couplages faibles, la densité spectrale est très faible ; par contre, une force à caractère impulsif contient des composantes de Fourier de toutes les fréquences.

H.Y Sun et coll. montrent que les rencontres binaires peu fréquentes et fortement répulsives ont une importance prépondérante. Dans un cristal polyatomique, l'énergie interne de la molécule piégée peut, soit se transformer en modes de réseau de faible énergie par l'intermédiaire de chocs fortement répulsifs entre molécules en oscillation, soit se délocaliser par formation d'excitons vibrationnels, c'est-à-dire par transferts résonants d'énergie.

Cependant, les travaux théoriques de A. Nitzan, J. Jortner et coll. [121 a,b,c], sur la relaxation des molécules dans les solides et plus spécialement la relaxation vibrationnelle semblent expliquer nos résultats et les différences que nous avons observées dans les relaxations vibrationnelles de CO et NH_3.

Leur modèle repose sur un certain nombre d'hypothèses dont nous citons quelques unes :

- la molécule piégée est dans un site isolé ;
- le mouvement des noyaux est harmonique ;
- le milieu est représenté sous forme d'un bain de phonons ;

- les vibrations intramoléculaires ne sont couplées que par leur interaction avec le bain de phonons. De plus, chaque oscillateur décroît dans son propre bain de phonons. Ceci est vrai pour les molécules diatomiques et la vibration la plus basse des molécules polyatomiques ;
- l'interaction de la molécule avec le milieu environnant est linéaire en fonction des déplacements intramoléculaires.

Ils montrent que le couplage entre la molécule et le milieu décroît très vite dans un processus à plusieurs phonons, lorsque l'ordre n du processus croît. Pour un processus à un seul phonon, la décroissance de population du niveau vibrationnellement excité est indépendante de la température. Par contre, pour un processus à plusieurs phonons (n), elle dépend fortement de la température ($\propto T^n$) dans un réseau monoatomique, la dépendance étant plus faible pour un solide moléculaire.

Ces auteurs arrivent aux conclusions suivantes :

- la relaxation vibrationnelle dépend de façon cruciale de l'ordre du processus à plusieurs phonons ;
- pour un réseau monoatomique, où la fréquence de Debye est de l'ordre de 50 cm^{-1}, la fréquence des molécules variant entre 1000 et 3000 cm^{-1}, la relaxation vibrationnelle est déterminée par un processus d'ordre n = 20 à 60, donc est lente ;
- pour un réseau polyatomique l'ordre du processus à n phonons peut être considérablement réduit, d'où une vitesse de relaxation vibrationnelle considérablement accrue par rapport à celle d'un réseau monoatomique ;
- les vitesses de relaxation vibrationnelle, dans un réseau monoatomique doivent présenter une forte dépendance en température et cette dépendance croît avec la fréquence de la molécule. Les vibrations de faible fréquence sont donc caractérisées par des temps de relaxation vibrationnelle plus courts, qui dépendent moins fortement de la température que les vibrations de grande fréquence;
- dans un réseau polyatomique, la dépendance en température est plus faible que dans un réseau monoatomique ;
- des impuretés moléculaires possédant une fréquence de vibration plus faible que celle de la molécule étudiée provoquent un accroissement de la vitesse de relaxation vibrationnelle.

Nous pouvons alors expliquer la relaxation vibrationnelle rapide de NH_3 dans l'argon par la présence de la rotation et de l'inversion. Le cas est identique à celui du gaz. Par exemple, si au cours d'un choc avec un atome du réseau, une inversion ou plusieurs se produisent, la force prend un caractère nettement impulsionnel et la relaxation vibrationnelle est plus rapide.

Dans l'azote, où la vibration interne de la molécule est située à 2360 cm^{-1}, les vibrons intramoléculaires du réseau ne participent pas à la relaxation ; le cas est semblable à celui du solide monoatomique. D'autre part, dans le réseau d'azote, l'ordre du processus à n phonons est assez faible $n \sim 10$ et la dépendance en température plus faible que pour CO dans l'argon par exemple, où l'ordre du processus est voisin de 40.

La relaxation vibrationnelle plus rapide dans CH_4 peut s'expliquer par la présence d'un mode intramoléculaire à 1303 cm^{-1}. La création d'un vibron, à partir de la molécule NH_3 excitée à 980 cm^{-1} devient alors très probable et la vitesse de relaxation se trouve accrue.

Aussi, nos résultats expérimentaux sont cohérents avec les théories actuelles, ce qui qui confirme l'explication que nous présentons pour le signal court (τ_1) observé dans l'azote. Pour le signal plus lent, il semble certain que ce soit un effet thermique et le calcul simple effectué le confirme.

CONCLUSION

Par l'étude du mouvement de la molécule NH_3 piégée en matrice inerte, nous avons montré que les déplacements vibrationnels sont gouvernés par le problème d'encombrement; l'augmentation de la fréquence de vibration est de plus en plus importante du xénon à l'argon, le néon formant une exception. Ces déplacements vers les grandes fréquences indiquent des forces répulsives importantes. Par contre, l'encombrement stérique ne semble pas être le facteur prépondérant dans la gêne à la rotation. En effet, les niveaux de vibration rotation sont de plus en plus perturbés de l'argon au xénon. Cette perturbation ne se traduit pas par une simple diminution de la constante rotationnelle; il faut faire appel à des théories plus élaborées.

Dans les matrices moléculaires, N_2 et CH_4, où la molécule d'ammoniac n'a pas la liberté de tourner, une étude à haute résolution de l'absorption fondamentale permettrait d'obtenir une limite inférieure de la barrière à l'inversion et/ou la structure fine du niveau fondamental de libration.

Les expériences de double résonance nous ont permis d'obtenir un ordre de grandeur de la durée de vie vibrationnelle $v_2 = 1$ de NH_3 dans l'azote et une limite supérieure de cette durée de vie dans l'argon et CH_4.

Nous avons mis en évidence deux larges domaines d'application pour ces expériences sur les molécules piégées dans les solides à basse température:

- étude des tranferts d'énergie dans les solides, en particulier transfert vibration-vibration. Par un double dopage de la matrice avec deux solutés différents, l'un absorbant à ν_p, fréquence du laser pompe, l'autre à ν_s, fréquence du laser sonde, il est possible d'exciter l'un des solutés et d'étudier les variations de population des niveaux de l'autre. Le transfert V-V peut alors être étudié en fonction de la température, des concentrations des échantillons, et de la matrice.

- étude des transferts de chaleur dans la matrice. Une mesure précise de la température et du temps de relaxation thermique pourra donner un ordre de grandeur du rapport $\frac{K}{\rho c}$ de la matrice étudiée.

Nous nous proposons maintenant de développer ces deux domaines, d'une part en mesurant la température de l'échantillon et en la faisant varier de façon précise, d'autre part en améliorant la stabilité du laser sonde. Il serait aussi intéressant de pouvoir diminuer encore la température la plus basse atteinte par l'échantillon.

° ° °

BIBLIOGRAPHIE

1- L.C.Brunel, Thèse, Lyon 1970.(et références citées).

2- a-G.N.Lewis, D.Lipkin and T.T.Magel, J.Amer.Chem.Soc. 63 3005 (1941)
b-E.Whittle, D.A.Dows and G.C.Pimentel, J.Chem.Phys. 22 1943 (1954)
c-E.D.Becker and G.C.Pimentel, J.Chem.Phys. 25 224 (1956)
d-G.C.Pimentel, Spect.Acta 12 94 (1958); Pure App.Chem. 4 61 (1962)

3- A.M.Bass and H.P.Broïda, "Formation and trapping of free radicals", Academic Press New-York (1960)

4- B.Meyer, "Low temperature spectroscopy", Elsevier,New-York (1971)

5- G.C.Pimentel, J.Amer.Chem.Soc. 80 62 (1968)
J.D.Baldeschwieler and G.C.Pimentel, J.Chem.Phys. 33 1008 (1960)
R.T.Hall and G.C.Pimentel, J.Chem.Phys. 38 1889 (1963)

6- F.Legay et N.Legay-Sommaire, C.R.Acad.Sc. A259 99 (1964)
N.Legay-Sommaire,L.Henry et F.Legay,C.R.Acad.Sc. A260 3339 (1965)
B.Gauthier-Roy, A.Lécuyer et F.Legay, C.R.Acad.Sc. B269 706 (1969)
G.Taïeb, Thèse, Paris 1972.

7- D.E.Milligan, R.H.Hexter and K.Dressler, J.Chem.Phys. 34 1009 (1961)

8- K.Dressler, J.Chem.Phys. 35 165 (1961)

9- G.C.Pimentel, M.O.Bulanin and M.Van Thiel, J.Chem.Phys. 36 500 (1962)

10- G.Herzberg, "Molecular spectra and molecular structure. II-Infrared and raman spectra of polyatomic molecules" Van Nostrand Reinhold Co.

11- P.Helminger and F.C. de Lucia, J.Mol.Spect. 39 94 (1971)
A.F.Krupnov, L.I.Gershtein and V.G.Shustrov, Opt. and Spect. 28 257 (1970)

12- W.S.Benedict and E.K.Plyler, Can.J. of Phys. 35 1235 (1957)

13- L.Pauling, "The nature of the chemical bond", Cornell Univ. Press, Ithaca (1960)

14- D.C.Mac Kean and P.N.Schatz, J.Chem.Phys. 24 316 (1956)

15- H.Y.Sheng, E.F.Barker and D.M.Dennison, Phys.Rev. 60 786 (1941)

16- D.M.Dennison and G.E.Uhlenbeck, Phys.Rev. 41 313 (1932)

17- M.F.Manning, J.Chem.Phys. 3 136 (1935)

18- H.M.Mould, W.C.Price and G.R.Wilkinson, Spect.Acta 313 (1959)

19- G.Tarrago, Thèse, Paris 1965

20- Y.Chamberlain, A.E.Costley and H.A.Gebbie, Spect.Acta 25A 9 (1969)

21- F.Shimizu, J.Chem.Phys. 51 2754 (1969)

22- J.O.Hirshfelder, C.F.Curtiss and R.B.Bird,"Molecular theory of gases and liquids" John Wiley, New-York (1964)

23- H.Margeneau, Rev. of Mod.Phys. 11 1 (1939)

24- I.Olovsson and D.H.Templeton, Acta Cryst. 12 832 (1959)

25- I.Olovsson and D.H.Templeton, Acta Cryst. 12 827 (1959)

26- D.E.O'Reilly and E.M.Peterson, J.Chem.Phys. 56 5536 (1972)

27- F.P.Reding and D.F.Hornig, J.Chem.Phys. 19 594 (1951)

28- " 22 1926 (1954)

29- H.Wolf, H.G.Rollan and E.Wolf, J.Chem.Phys. 55 1373 (1971)

30- A.Anderson and S.H.Walmsley, Mol.Phys. 9 1 (1965)

31- P.S.Goyal, B.A.Dasannacharya, C.L.Thaper and P.K.Iyengar, Phys.Stat.Sol.(b) 50 701 (1972)

32- C.Kittel,"Introduction to solid state physics", John Wiley and sons New-York(1956)

33- G.L.Pollack, Rev.Mod.Phys. 36 748 (1964)

34- C.S.Barret and L.Meyer, J.Chem.Phys. 41 1078 (1964)

35- V.S.Kogan, B.G.Lazarev and R.F.Bulatova, Sov.Phys. JETP 13 19 (1961)

36- O.G.Peterson,D.N.Batchelder and R.O.Simmons, Phys.Rev. 150 703 (1966)

37- A.E.Curzon and A.T.Pawlowicz, Proc.Phys.Soc. 85 375 (1965)

38- S.I.Kovalenko and N.N.Bagrov, Sov.Phys.Sol.State 9 2396 (1968)

39- " 11 2207 (1970)

40- C.S.Barret and L.Meyer, J.Chem.phys 42 107 (1965)

41- " " and J.Wasserman, J.Chem.Phys. 44 998 (1966)

42- M.L.Klein, V.V.Goldman and G.K.Morton, J.Phys.Chem.Sol. 31 2441 (1970)

43- S.Leach, Pure and Applied Chem. 27 457 (1971)

44- A.V.Kiselev and I.A.Lygina,Izvestiya Akad. nauk SSSR Ser.Khimich. 7 1143 (1965)

45- G.E.Jelinek, Phys.Rev.B 5 3210 (1972)

46- a-S.N.Foner, E.L.Cochran, V.A.Bowers and C.K.Jen, J.Chem.Phys. 32 963 (1960)
b-A.Cabana, G.B.Savitsky and D.F.Hornig, J.Chem.Phys. 39 2942 (1963)

47- a-N.Jacobi, J.Chem.Phys. 57 2505 (1972)
b-J.Behari, B.B.Tripathi, J.Phys.Soc.Jap. 31 1939 (1971)
c-T.P.Martin, Phys.Rev. 160 686 (1967)
d-W.M.Hartman and R.J.Elliot, Proc.Phys.Soc. 91 187 (1967)

48- G.J.Keeler and D.N.Batchelder, J.Phys.Chem. 5 3264 (1972)

49- P.G.Dawber and R.J.Elliot, Proc.Roy.Soc. A273 222 (1963)

50- N.P.Gupta and R.K.Gupta, Can.J.Phys. 47 617 (1969)

51- a-J.Skalyo,Jr, V.J.Minkiewicz and G.Shirane, Phys.Rev. B6 4766 (1972)
b-B.Katz, A.Ron and O.Schnepp, J.Chem.Phys. 46 1926 (1967)
c-H.Egger and M.Gsahger, Phys.Lett. 28A 443 (1968)
d-W.B.Daniels, D.Shirane, B.C.Frazer, H.Umebayashi and J.A.Leake, Phys.Rev.Lett. 18 548 (1967)
e-W.S.Gornale, B.P.Stoïcheff, Phys.Rev. B4 4518 (1971)
f-G.O.Jones and J.M.Woodfine, Proc.Phys.Soc. 86 101 (1965)

52- T.M.Jordan,H.Warren Smith, W.E.Streib and W.N.Lipscomb, J.Chem.Phys. 41 756 (1964)

53- D.A.Goodings and H.Henkelman, Can.J.Phys. 49 2898 (1971)

54- Teh-Soong Kuan, A.Warshel and O.Schnepp, J.Chem.phys. 52 3012 (1970)

55- D.E.Stogryn and A.P.Stagryn, Mol.Phys. 11 371 (1966)

56- a-A.Anderson and G.E.Leroy, J.Chem.Phys. 45 4359 (1966)
b- " T.S.Sun and M.C.A.Donkersloot, Can.J.Phys. 48 2265 (1970)
c-A.Ron and O.Schnepp, J.Chem.Phys. 46 3991 (1967)
57- a-N.Jacobi and O.Schnepp, J.Chem;Phys. 57 2516 (1972)
b-J.C.Raich, J.Chem.Phys. 56 2395 (1972)
58- H.Yasuda, Prog.Theor.Phys. 45 1361 (1971)
59- J.Herczeg and R.E.Stoner, J.Chem.Phys. 54 2284 (1971)
60- J.A.Janik, K.Otnes, G.Soltana and G.Kosaly, Disc.Far.Soc. 48 87 (1969)
61- a-G.Birnbaum and A.Rosenberg, Phys.Lett. 27A 272 (1968)
b-G.B.Savitsky and D.F.Hornig, J.Chem.Phys. 36 2634 (1962)
62- R.Savoie and R.P.Fournier, Chem.Phys.Lett. 71 1 (1970)
63- a-H.Kapulla and W.Glaser, Phys.Lett. 31A 158 (1970)
b-W.Van Dingenen, Physica 30 237 (1964)
64- a-E.Catalano and D.E.Milligan, J.Chem.phys. 30 45 (1959)
R.L.Redington and D.E.Milligan, J.Chem.Phys. 37 2162 (1962); 39 1276 (1963)
D.W.Robinson, J.Chem.Phys. 39 3430 (1963)
b-L.J.Schoen and D.E.Mann, Ch.K.Knobler and D.E.White, J.Chem.Phys. 37 1146 (1962)
K.B.Harvey and H.F.Shurvell, J.Can.Spect. 14 2 (1969)
c-A.Cabana, G.B.Savitsky and D.F.Hornig, voir réf. 46b
" , A.Anderson and R.Savoie, J.Chem.Phys. 42 1122 (1965)
A.Chamberland, R.Belzile and A.Cabana, Can.J.Phys. 48 1129 (1970)
H.F.King and D.F.Hornig, J.Chem.Phys. 44 4250 (1966)
Ken'Ichi Nishiyama and T.Yamamoto, J.Chem.Phys. 58 1001 (1973)
65- a-O.Schneppand K.Dressler, J.Chem.Phys. 32 1682 (1959)
b-G.C.Pimentel, M.O.Bulanin and M.Van Thiel, J.Chem.Phys. 36 500 (1962)
c-H.P.Hopkins,Jr, R.F.Curl and K.F.Pitzer, J.Chem.Phys. 48 2959 (1968)
66- a-H.Dubost and L.Abouaf-Marguin, Chem.Phys.Lett. 17 269 (1972)
b-L.Abouaf-Marguin, H.Dubost and F.Legay,Chem.Phys.Lett. 7 61 (1970)
67- J.A.Cugley and A.D.E.Pullin, Spect.acta 29A 1665 (1973)
" Chem.Phys.Lett. 15 445 (1972)
68- L.Abouaf-Marguin and H.Dubost, Chem.Phys.Lett. 15 445 (1972)
69- L.Pauling, Phys.Rev. 36 430 (1930)
70- voir réf. 64b
71- A.F.Devonshire, Proc.Roy.Soc. A153 601 (1936)
72- P.Sauer, Zeitschrift für Physik 194 360 (1966)
73- W.H.Flygare, J.Chem.Phys. 39 2263 (1963)
74- M.T.Bowers and W.H.Flygare, J.Chem.Phys. 44 1389 (1966)
75- R.L.Armstrong, J.Chem.Phys. 36 2429 (1962); 44 530 (1966)

76 - H.Friedmann and S.Kimel, J.Chem.Phys. a) 41 2252 (1964)
b) 43 3925 (1965)
c) 44 4359 (1966)
d) 47 3589 (1967)

77- L.F.Keyser and D.W.Robinson, J.Chem.Phys. 44 3225 (1966)

78- M.Allavena et J.Rios,C.R.Ac.Sc.Paris 263B 966 (1966)
E.Blaisten-Barojas and M.Allavena, Int.J.Quant.Chem. 7 195 (1973)

79- a-J.A.A.Ketelaar and J.Van Der Elsken, J.Chem.Phys. 30 336 (1958)
b-A.D.Buckingham, Disc.Far.Soc. 255A 32 (1960)

80- a-D.M.Dennison and G.E.Uhlenbeck, Phys.Rev. 41 313 (1932)
b-R.R.Newton and L.H.Thomas,J.Chem. 16 310 (1948)
c-L.C.Allen and J.Arents, J.Chem.Phys. 57 1818 (1972)
d-J.D.Swalen and J.A.Ibers, J.Chem.Phys. 36 &ç&' (1962)
e-R.Moccia and L.Randaccio, J.Chem.Phys. 45 4303 (1966)

81- N.I.Bagdanskis and M.O.Bulanin, Opt. and Spect. 19 128 (1964)

82- a-P.Van Hecke, P.Grobet and L.Van Gerven, Phys.Lett. 33A 379 (1970)
b-R.F.Curl,JR, S.V.V.Kasper, K.S.Pitzer and K.Sathianadan, J.Chem.Phys.444636(1966)
c-F.H.Frayer and G.E.Ewing,J.Chem.Phys. 46 1994 (1967)
d- " 48 781 (1968)

83- R.L.Redington and D.E.Milligan, J.Chem.Phys. 39 1276 (1963)

84- R.F.Kurl,Jr, J.V.V.Kasper and K.S.Pitzer,J.Chem.Phys. 46 3220 (1967)

85- H.P.Hopkins,Jr, R.F.Kurl,Jr,and K.S.Pitzer, J.Chem.Phys. 48 2959 (1968)

86- a-M.Van Thiel, E.D.Becker and G.C.Pimentel, J.Chem.Phys. 27 95 (1957)
b- " " 27 486 (1957)

87- a-L.F.Keiser and G.W.Robinson, J.Chem.Phys. 45 1694 (1966)
b-M.T.Bowers and W.H.Flygare, J.Mol.Spect. 19 325 (1966)
c-A.J.Barnes, H.E.Hallam and G.E.Scrimshaw, Trans.Far.Soc. 65 3150 (1969)

88- C.M.Huggins and G.C.Pimentel, J.Phys.Chem. 60 1615 (1956)

89- C.Raid, J.Chem.Phys. 30 182 (1959)

90- J.E.Lowder, J.Quant.Spect. Rad.Transf. 10 1085 (1970)

91- P.A.Kollman and L.C.Allen, J.Amer.Chem.Soc. 92 753 (1970)

92- a-R.E.Berhinger, J?Chem.Phys. 29 537 (1958)
b-K.B.Harvey,H.F.Shurvell and J.R.Henderson, Can.J.Chem. 42 911 (1964)

93- D.E.Stogryn and A.P.Stogryn, Mol.Phys. 11 371 (1966)

94- a-H.F.Shurvell and K.B.Harvey, Can.Spect. 14 84 (1969)

95- A.D.Buckingham,"Molecular quadrupole moments", Quarterly Reviews 13 (1959)

96- L.O.Hocker, M.A.Kovacs, C.K.Rhodes, G.W.Flynn and A.Javan,Phys.Rev.Lett.17 233(1966)

97- a-C.Bordé, A.Henry et L.Henry, C.R.Ac.Sc. B262 1389 (1966)
b- " " B263 619 (1966)
c-J.Lemaire, J.Houriez, J.Bellet at J;Thibauld, C.R.Ac.Sc. B268 (1969)

d-A.M.Ronn , D.R.Lyde,Jr, J.Chem.Phys. 47 3669 (1967)
e-A.M.Ronn, J.Chem.Phys. 48 511 (1968)
f-I.Arditi, M.Margottin-Maclou, H.Gueguen et L.Doyennette, C.R.Ac.Sc. B270 477(1970)
g-N.V.Karlov, Y.N.Petrov, A.M.Prokhorov and O.M.Stel'makh, JETP Lett. 11 135 (1970)
h-P.C.Houston, A.V.Nowaks and J.I.Steinfeld, IEEE J.Quant.Elect. QE 8 607 (1972)
i-E.Weitz, G.W.Flynn and A.M.Ronn, J.Appl.Phys. 42 5187(1971);J.Chem.Phys.566060(1972)
j-Z.Karny, A.M.Ronn, E.Weitz and G.W.Flynn, Chem.Phys.Lett. 17 347 (1972)
k-T.Y.Chang, T.J.Bridges and E.G.Burkhadt, Appl.Phys.Lett. 17 249 (1970)
98- R.M.Osgood,Jr, A.Javan and P.B.Sacket, Appl.Phys.Lett.20 469 (1972)
99- I.Burak, Y.Nater, A.M.Ronn and A.Szöke, Chem.Phys.Lett. 16 306 (1972)
100- N.G.Basov,E.P.Markin,A.N.Oraenskii,A.V.Pankratov,A.N.Skachkov,JETP Lett.14 165 (1971)
101- S.W.Mayer, M.A.Kwok, R.W.F.Gross and D.J.Spencer, Appl.Phys.Lett. 17 516 (1970)
102- R.V.Ambartzumian,V.S.Letokhov,G.N.Makarov,A.A.Puretzkiy, Chem.Phys.Lett.16 252(1972)
103- a-M.Fourrierand M.Redon, C.R.Ac.Sc. B 273 816 (1972)
b-F.Shimizu, J.Chem.Phys. 52 3572 (1970)
c-R.C.Brewer and J.D.Swalen, J.Chem.Phys. 52 2774 (1970)
104- C.Bradley Moore, Acc.Chem.Res. 2 103 (1969)
105- C.K.Rhodes, M.J.Kelly and A.Javan, J.Chem.Phys. 48 5730 (1968)
106- a-M.Fourrier, M.Redon, A.Van Lerberghe et C.Bordé, C.R.Ac.Sc. B270 537 (1970)
b-C.Bordé, C.R.Ac.Sc. B271 371 (1970)
c-M.Fourrier, A.Van Lerbeghe et M.Redon, C.R.Ac.Sc. B273 816 (1971)
d-M.Ouhayoum et C.Bordé, C.R.Ac.Sc. B274 411 (1972)
107- a-T.Shimizu and T.Oka,Phys.Rev. A2 1177 (1970); J.Chem.Phys. 53 2356 (1970)
b- " , F.O.Shimizu,R.Turner and T.Oka, J.Chem.Phys. 55 2822 (1971)
108- a-O.R.Wood and S.E.Schwarz, Appl.Phys.Lett. 11 88 (1967)
b-C.K.N.Patel and R.E.Slusher, Phys.Rev.Lett. 19 1019 (1967)
c- " " 20 1087 (1968)
d-J.P.Gordon, C.H.Wang, C.K.N.Patel,R.E.Slusher,W.J.Tomlinson,Phys.Rev. A179 294(1969)
e-I.Burak,A.V.Nowak,J.I.Steinfeld and D.G.Sutton,J.Quant.Spect.Rad.Transf.9 959(1969)
f-H.Brunet et M.Perez, C.R.Ac.Sc. B267 1084 (1968)
g-O.R.Wood, P.L.Gordon and S.E.Schwarz, IEEE J.Quant.Elect. 5 502 (1969)
h-H.Brunet, C.R.Ac.Sc. B264 1721 (1967)
iRD.Bates,Jr, G.W.Flynn and J.J.Knudtson, J.Chem.Phys. 53 3621 (1970)
109- J.I.Steinfeld, I.Burak, D.G.Sutton and A.V.Nowak, J.Chem.Phys. 52 5421 (1970)
110- H.Dubost, L.Abouaf-Marguin and F.Legay,Phys.Rev.Lett. 29 145 (1972)
111- a-L.E.Lyons and J.W.White, J.Chem.Phys. 29 447 (1958)
b- G.W.Robinson, J.Mol.Spect. 6 58 (1961)
c-G.W.Robinson and R.D.Frosh, J.Chem.Phys. 37 1962 (1962); 38 1187 (1968)
d-M.Gouterman, J.Chem.Phys. 36 2846 (1962)
112- a-M.Mac Carty and G.W.Robinson, J.Chem.Phys. 56 723 (1959)

b-R.I.Barger and H.P.Broïda, J.Chem.Phys . 43 2371 (1965)

c-J.S.Shirk and A.M.Bass, J.Chem.Phys. 52 1894 (1970)

d-L.F.Keiser, PHD Thesis, California Institute of Technology,Pasadena, California

e-D.S.Tinti and D.W.Robinson, J.Chem.Phys. 49 3229 (1968)

f-M.Jeunehomme, J.Chem.Phys. 44 2672 (1966)

g-D.S.Tinti, J.Chem.Phys. 48 1459 (1968)

h-L.J.Shoen and H.P.Broïda, J.Chem.Phys. 32 1184 (1960)

i-L.Brewer and G.D.Brabson, J.Chem.Phys. 44 3274 (1966)

113- a-D.G.Jones, J.D.Lambert, M.P.Saksena and L.J.Stretton, Trans.Far.Soc. 65 965 (1969)

b-T.L.Cottrel and A.J.Matheson,Trans.Far.Soc. 59 824 (1962)

c-H.E.Bass and T.G.Winter, J.Chem.Phys. 56 3619 (1972)

114- L.Abouaf-Marguin, H.Dubost and F.Legay, Chem.Phys.Lett. (sous presse)

115- H.S.Carslaw and J.C.Jaeger,"Conduction of heat in solids", Oxford, Clarendon Press 1959

116- a-A.J.Kirkham and B.Yates, J.Phys.C, Proc.Phys.Soc. 1 1162 (1968)

b-Handbook of Chemistry and Physics, Chemical Rubber Publishing Cy 1961

c-K.Clusius, A.Speranto and U.Riesenberger, Z.Naturforsh 14A 793 (1959)

d-H.M.Roder, Cryogenics 2 (5) 302 (1962)

e-L.Finegold and N.E.Phillips,Phys.Rev. 177 1383 (1969)

f-G.W.White and S.B.Woods, Phil.Mag. 3 785 (1958)

g-J.H.Colwell, E.K.Gill and J.A.Morrison, J.Chem.Phys. 39 635 (1963)

h- H.M.James and T.A.Keenan, J.Chem.Phys. 31 12 (1959)

i-A.N.Gerritsen and Van der Star, Physica 9 509 (1942)

j-M.Sorai, J.Phys.Soc.Jap. 25 421 (1968)

k-M.A.Taylor, H.L.Alpers and R.O.Pohl, J.Appl.Phys. 36 2270 (1965)

117- R.Alexandrescu and V.G.Velculescu,St.Cerc.Fiz. 23 593 (1971);Rev.Rounaine de Phys. 17 565 (1972)

118- P.Carruther, Rev.Mod.Phys. 33 92 (1961)

119- H.Y.Sun and S.A.Rice, J.Chem.Phys. 42 3826 (1965)

120- R.Zwanzig, J.Chem.Phys. 34 1931 (1961)

121- a-D.P.Chock,J.Jortner and S.A.Rice, J.Chem.Phys. 49 610 (1968)

b-A.Nitzan and J.Jortner,Mol.Phys. 25 713 (1973)

c-A.Nitzan, S.Mukamel and J.Jortner, (à paraître)

Service de Reprographie
C . N . R . S .
Gif